



FONDO PIZZOFALCONE



NAZIONALE

B. Prov.

BIBLIOTECA

XII

VITT. EM. III

186

NAPOLI

A PROVINCIALE

Armadio

VI



Palchetto

Num.^o d'ordine

~~7402-83-41~~

107

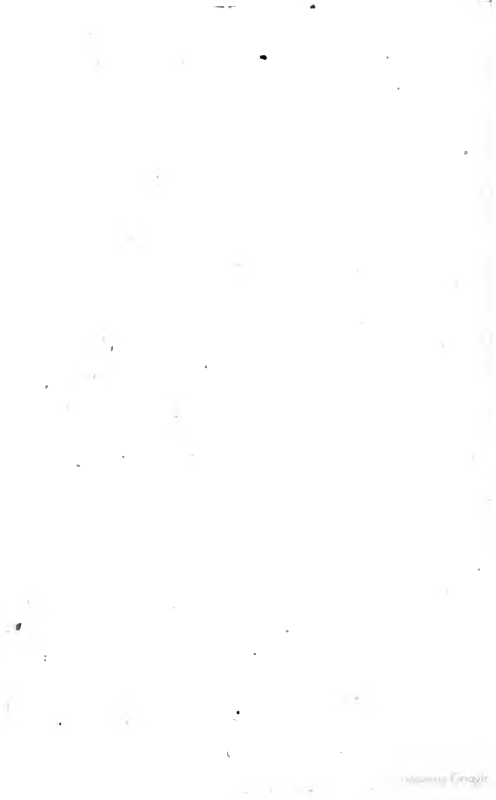
6

10

B. Prov

XII

186



TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE ÉLÉMENTAIRE.

L'Auteur et l'Éditeur de cet Ouvrage se réservent le droit de le traduire ou de le faire traduire en toutes langues. Ils poursuivront, en vertu des Lois, Décrets et Traités internationaux, toutes contrefaçons, soit du texte, soit des gravures, ou toutes traductions faites au mépris de leurs droits.

Le dépôt légal de cet Ouvrage a été fait à Paris dans le cours de 1860, et toutes les formalités prescrites par les Traités sont remplies dans les divers États avec lesquels la France a conclu des conventions littéraires.

Tout exemplaire du présent Ouvrage qui ne porterait pas, comme ci-dessous, la signature de l'Éditeur, sera réputé contrefait. Les mesures nécessaires seront prises pour atteindre, conformément à la loi, les fabricants et les débitants de ces exemplaires.

Mallet-Bachelier

644234

TRAITÉ DE CHIMIE GÉNÉRALE ÉLÉMENTAIRE.

LEÇONS PROFESSÉES A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS,

Examinateur de sortie pour la Chimie à l'École Impériale Polytechnique, Essayeur à la Monnaie de Paris, Chevalier de la Légion d'honneur, et des ordres de Saint-Maurice et Saint-Lazare, Membre de la Société Philomathique de Paris, de l'Académie des Sciences et Belles-Lettres de Rouen, etc.

DEUXIÈME ÉDITION.

TOME DEUXIÈME,

ILLUSTRÉ DE 100 FIGURES SUR BOIS INTERCALÉES DANS LE TEXTE
ET DE 4 PLANCHES.



PARIS,
MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1860

(L'Auteur et l'Éditeur de cet Ouvrage se réservent le droit de traduction.)



TABLE DES MATIÈRES

DU TOME DEUXIÈME.

CHAPITRE VINGT-CINQUIÈME.

	Pages.
Classification des métaux.....	1
Propriétés physiques des métaux. Opacité.....	6
Éclat.....	6
Couleur.....	7
Cristallisation.....	8
Malléabilité.....	9
Ductilité.....	11
Ténacité.....	12
Conductibilité pour la chaleur et l'électricité.....	14
Densité.....	15
Fusibilité et volatilité.....	16
Dureté.....	17
Chaleur spécifique.....	17
État naturel. Extraction.....	19
Considérations sur la simplicité des métaux.....	19
Alliages.....	20

CHAPITRE VINGT-SIXIÈME.

Circonstances dans lesquelles se produit l'oxydation des métaux.....	26
Action de l'oxygène sec et humide. A froid et à chaud.....	27
Classification des oxydes.....	29
Propriétés physiques des oxydes. Action de la chaleur, de l'électricité, de la lumière.....	32
Propriétés chimiques. Action de l'oxygène.....	32
Action de l'hydrogène et du carbone.....	33
Action du chlore.....	34
Action du soufre.....	35
Action du phosphore.....	37
Action des métaux.....	38
Action des corps composés.....	38
Préparation.....	39

CHAPITRE VINGT-SEPTIÈME.

Pages.

Phénomènes qui se produisent dans le contact du soufre et des métaux.....	40
Propriétés physiques. Action de la chaleur, électricité, etc.....	42
Propriétés chimiques. Action de l'hydrogène, carbone, etc.....	44
Action de l'oxygène.....	44
Classification des sulfures.....	46
Procédés de préparation. Moyen de les reconnaître.....	47
Séleniures et tellures.....	49

CHAPITRE VINGT-HUITIÈME.

Action du chlore sur les métaux.....	51
Classification des chlorures.....	52
Propriétés physiques. Action de la chaleur, électricité, etc.....	53
Propriétés chimiques. Action des corps non métalliques.....	55
Action des métaux. Action de l'eau.....	56
Action des acides.....	57
Action des bases, de l'ammoniaque, etc.....	58
Préparation.....	59
Bromures. Analogie de ces composés avec les chlorures.....	62
Iodures.....	63
Fluorures.....	65
Cyanures.....	66

CHAPITRE VINGT-NEUVIÈME.

Azotures métalliques.....	67
Phosphures.....	69
Arséniures.....	70

CHAPITRE TRENTIÈME.

Définition du mot sel.....	71
Sels neutres, sels acides, sels basiques.....	72
Neutralité basée sur les réactifs colorés.....	73
Neutralité basée sur la composition des sels.....	76
Propriétés physiques. Couleur, saveur.....	79
Action de la chaleur.....	80
Action de la lumière et de l'électricité.....	81
Action de l'eau liquide sur les sels.....	82
Détermination de la solubilité d'un sel à diverses températures...	84
Construction des courbes de solubilité.....	89

TABLE DES MATIÈRES.

VII

	PAGES.
Mélanges frigorifiques.....	91
Sels et eau solide.....	93
Sels et eau à l'état de vapeur. Sels efflorescents. Sels déliquescents.	93
Eau d'interposition, de cristallisation, de constitution.	94
Détermination de la quantité d'eau contenue dans un sel.....	97
Lois de Berthollet. Action des acides sur les sels.....	98
Action des bases sur les sels.....	103
Action réciproque des sels les uns sur les autres, par voie sèche et par voie humide	105
Action des sels solubles sur les sels insolubles.....	114
Caractères distinctifs des sels. Chlorures. Bromures.....	118
Iodures. Fluorures.....	119
Cyanures. Sulfures. Phosphures. Azotates.....	120
Azotites.....	121
Phosphates. Phosphites. Hypophosphites.....	122
Arsénates. Arsénites.....	123
Sulfates.....	124
Sulfites. Hyposulfates. Chlorates.....	125
Perehlorates. Hypochlorites. Borates.....	126
Silicates. Carbonates.....	127

CHAPITRE TRENTE ET UNIÈME.

Extraction et propriétés du potassium.....	130
Oxydes de potassium.....	136
Hydrate de potasse. Potasse à la chaux. Potasse à l'alcool.....	138
Chlorure et bromure de potassium.....	141
Iodure et cyanure de potassium.....	142
Sulfures de potassium.....	143
Sels de potasse. Carbonates de potasse.....	144
Essais alcalimétriques.....	145
Sulfates de potasse.....	148
Sulfites de potasse. Silicates.....	149
Azotate de potasse.....	150
Examen des divers modes de formation des azotates.....	151
Nitrières artificielles.....	152
Extraction et raffinage du salpêtre.....	153
Action des corps simples sur l'azotate de potasse.....	156
Poudre à canon.....	157
Azotite et nitrosulfate de potasse.....	162
Sels sulfazotés.....	163
Chlorate de potasse.....	164

	Pages.
Hypochlorite et cyanate de potasse.....	166
Caractères des sels de potasse.....	167

CHAPITRE TRENTE-DEUXIÈME.

Extraction et propriétés du sodium.....	168
Oxydes de sodium.....	170
Chlorure de sodium. Procédés d'extraction....	171
Carbonates de soude. Soude artificielle.....	178
Borate de soude.....	180
Silicates de soude.....	182
Verres.....	183
Cristal et émail.....	188
Dévitricification. Recuit.....	191
Altérations du verre.....	193
Sulfates de soude et hyposulfite.....	195
Phosphates de soude.....	197
Azotate de soude.....	199
Caractères des sels de soude. Lithium et ses composés.....	200

CHAPITRE TRENTE-TROISIÈME.

Extraction du barium.....	203
Oxydes. Préparation et propriétés de la baryte caustique.....	204
Bioxyde de barium.....	205
Sulfure et chlorure de barium.....	206
Sels de baryte. Caractères distinctifs.....	207
Strontium.....	208
Calcium.....	209
Oxydes. Chaux.....	210
Chaux maigre, grasse, hydraulique. Ciments.....	214
Carbonate de chaux.....	217
Sulfate de chaux. Plâtre. Stuc, etc.....	219
Phosphates de chaux.....	222
Hypochlorite de chaux et essais chlorométriques.....	223
Caractères des sels de chaux.....	226

CHAPITRE TRENTE-QUATRIÈME.

Extraction et propriétés du magnésium.....	227
Magnésie.....	229
Chlorure et fluorure de magnésium. Sulfate de magnésie.....	230
Silicates de magnésie.....	231
Carbonate et phosphate de magnésie.....	232

TABLE DES MATIÈRES.

IX

Pages

Caractères des sels de magnésie.....	233
Glucinium.....	234
Extraction et propriétés de l'aluminium.....	236
Oxyde d'aluminium ou alumine.....	240
Chlorure d'aluminium.....	241
Bromure et fluorure d'aluminium. Sulfate d'alumine.....	243
Aluns.....	244
Argiles et poteries.....	246
Caractères des sels d'alumine.....	258

CHAPITRE TRENTE-CINQUIÈME.

Préparation du manganèse dans les laboratoires.....	260
Protoxyde de manganèse.....	261
Sesquioxyde de manganèse.....	262
Bioxyde de manganèse.....	263
Essais des manganèses.....	264
Acide manganique.....	267
Acide hypermanganique.....	268
Chlorure et sulfate de manganèse.....	270
Carbonate de manganèse. Caractères des sels de manganèse.....	271

CHAPITRE TRENTE-SIXIÈME.

Préparation du fer pur dans les laboratoires.....	273
Propriétés générales du fer.....	274
Protoxyde de fer. Sesquioxyde de fer.....	276
Oxyde magnétique.....	277
Acide ferrique.....	278
Sulfures de fer.....	279
Chlorures de fer.....	280
Cyanures de fer. Cyanoferrures et cyanoferrides.....	282
Carbures de fer.....	288
Sulfates de fer.....	290
Caractères distinctifs des sels de fer.....	291
Examen des divers minerais de fer.....	292
Essai d'un minerai de fer par voie sèche.....	294
Essai par voie humide.....	297
Traitement des minerais de fer. Méthode catalane.....	298
Méthode des hauts fourneaux.....	299
Théorie du haut fourneau.....	301
Fontes. Fontes grises et fontes blanches.....	310
Affinage au petit foyer.....	318
Affinage par la méthode anglaise. Finage et puddlage.....	319

	Pages
Fers du commerce. Aciers. Diverses variétés.....	322
Trempe et recuit.....	338
Analyse des fontes et aciers.....	342

CHAPITRE TRENTE-SEPTIÈME.

Préparation et propriétés du chrome.....	345
Protoxyde de chrome.....	346
Sesquioxyde de chrome.....	347
Acide chromique.....	352
Chromates.....	353
Bioxyde de chrome.....	354
Acide chlorochromique.....	355
Chlorures de chrome.....	356
Aluns de chrome.....	357
Caractères des sels de chrome.....	359

CHAPITRE TRENTE-HUITIÈME.

Préparation et propriétés du cobalt.....	360
Protoxyde et sesquioxyde de cobalt.....	361
Chlorure de cobalt. Smalt ou bleu d'azur.....	362
Bleu Thenard. Azotate de cobalt.....	363
Sulfate de cobalt. Sels ammoniocobaltiques.....	364
Caractères des sels de cobalt.....	365
Nickel. Oxydes de nickel.....	366
Alliages de nickel. Séparation du cobalt et du nickel.....	367
Caractères des sels de nickel.....	369

CHAPITRE TRENTE-NEUVIÈME.

Préparation et propriétés du zinc.....	370
Oxyde de zinc.....	372
Chlorure et bromure de zinc.....	373
Iodure et sulfure de zinc.....	374
Phosphure de zinc. Sulfates de zinc.....	375
Carbonate de zinc. Extraction du zinc.....	377
Caractères des sels de zinc.....	380
Cadmium.....	381

CHAPITRE QUARANTIÈME.

Propriétés de l'étain.....	383
Protoxyde d'étain.....	385
Acide métastannique et métastannates.....	386

TABLE DES MATIÈRES.

xi

	Pages
Acide stannique et stannates.	388
Combinaisons du soufre avec l'étain.	389
Combinaisons du chlore avec l'étain.	390
Bromure d'étain.	393
Iodure d'étain. Alliages.	394
Extraction de l'étain.	395
Caractères des sels d'étain.	396

CHAPITRE QUARANTE ET UNIÈME.

Propriétés et préparation de l'uranium.	398
Protoxyde d'uranium.	399
Oxyde vert d'uranium.	400
Peroxyde d'uranium. Protochlorure d'uranium.	400
Azotate de sesquioxyde d'uranium.	401
Théorie de l'uranyle.	402
Caractères des sels d'uranium.	403

CHAPITRE QUARANTE-DEUXIÈME.

Propriétés et préparation de l'antimoine.	406
Sesquioxyde d'antimoine.	407
Acides antimonique et méta-antimonique.	409
Hydrogène antimoné.	411
Combinaisons de l'antimoine avec le soufre.	412
Combinaisons de l'antimoine avec le chlore.	414
Sels d'antimoine. Sulfate d'antimoine. Azotate d'antimoine.	416
Oxalate d'antimoine. Tartrate d'antimoine et émétique.	417
Antimonyle.	418
Alliages d'antimoine.	419
Extraction de l'antimoine.	420
Caractères des sels d'antimoine.	421
Préparation et propriétés du bismuth.	421
Oxyde de bismuth. Acide bismuthique.	423
Sulfures de bismuth. Chlorures de bismuth.	424
Caractères des sels de bismuth.	425

CHAPITRE QUARANTE-TROISIÈME.

Préparation et propriétés du plomb.	426
Suboxyde de plomb.	427
Protoxyde de plomb.	428
Bioxyde de plomb ou oxyde puce.	430
Minium.	432

	Pages.
Sulfure de plomb.....	433
Chlorure de plomb.....	434
Bromure et iodure de plomb.....	435
Arséniure de plomb. Sulfate de plomb.....	436
Azotate et azotites de plomb.....	437
Phosphates de plomb. Chromates de plomb.....	439
Acétates de plomb.....	440
Carbonate de plomb, ou céruse.....	441
Alliages de plomb.....	444
Extraction du plomb.....	445
Coupellation.....	446
Caractères des sels de plomb.....	449

CHAPITRE QUARANTE-QUATRIÈME.

Préparation et propriétés du cuivre.....	450
Oxydule de cuivre.....	452
Protoxyde de cuivre.....	453
Bioxyde de cuivre.....	454
Hydruure de cuivre. Azoture de cuivre.....	455
Sulfures de cuivre. Chlorures de cuivre.....	456
Sulfate de cuivre.....	457
Azotate de cuivre.....	459
Carbonate de cuivre. Arsénite de cuivre.....	460
Acétates de cuivre.....	461
Alliages de cuivre et de zinc.....	462
Alliages de cuivre et d'étain.....	463
Extraction du cuivre. Raffinage.....	465
Caractères des sels de cuivre.....	467

CHAPITRE QUARANTE-CINQUIÈME.

Propriétés et préparation du mercure.....	469
Oxydule de mercure.....	472
Protoxyde de mercure.....	473
Combinaisons du mercure avec le soufre.....	474
Combinaisons du mercure avec le chlore.....	476
Combinaisons du mercure avec le brome et l'iode.....	480
Combinaisons du mercure avec le cyanogène.....	481
Azoture de mercure. Sulfate d'oxydule de mercure.....	483
Azotates d'oxydule de mercure.....	484
Sulfates de protoxyde de mercure.....	485
Azotates de protoxyde de mercure.....	486

TABLE DES MATIÈRES.

XIII

Pages.

Chromate de protoxyde de mercure. Fulminate de mercure.....	487
Amalgames.....	489
Extraction du mercure.....	490
Caractères des sels de mercure.....	493

CHAPITRE QUARANTE-SIXIÈME.

Préparation et propriétés de l'argent.....	495
Protoxyde d'argent.....	497
Sulfure d'argent.....	498
Chlorure d'argent.....	499
Azotate d'argent.....	501
Sulfate d'argent.....	503
Photographie.....	504
Extraction de l'argent, Méthode américaine.....	510
Méthode saxonne.....	512
Alliages d'argent.....	513
Essais des alliages d'argent par coupellation.....	514
Essais par voie humide.....	518
Caractères des sels d'argent.....	524

CHAPITRE QUARANTE-SEPTIÈME.

Préparation et propriétés de l'or.....	525
Oxydure d'or.....	527
Sesquioxyle d'or.....	528
Pourpre de Cassius.....	529
Combinaisons de l'or avec le soufre.....	530
Combinaisons de l'or avec le chlore.....	530
Combinaisons de l'or avec le cyanogène.....	532
Alliages d'or.....	532
Essais des alliages d'or. Méthode du touchau.....	533
Analyse par la coupellation; inquantation, etc.....	534
Dorure. Dorure au mercure.....	538
Dorure au trempé.....	539
Dorure galvanique.....	540
Affinage des métaux précieux.....	542
Caractères des sels d'or.....	544
Préparation et propriétés du platine. Éponge ou mousse de platine.....	544
Noir de platine.....	546
Platine fondu. Procédé de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray.....	548
Protoxyde de platine.....	549
Bioxyde de platine.....	550

	Pages.
Combinaisons du platine avec le soufre.....	551
Combinaisons du platine avec le chlore.....	551
Bases ammoniacoplatiniques. Sel de Magnus, sels de Reiset, etc....	552
Combinaisons du platine avec le cyanogène.....	555
Sels de protoxyde de platine.....	555
Sels de bioxyde de platine. Alliages de platine.....	556
Caractères des sels de platine.....	557

CHAPITRE QUARANTE-HUITIÈME.

Considérations générales sur les sels ammoniacaux.....	558
Propriétés physiques et chimiques.....	560
Chlorhydrate d'ammoniaque.....	561
Bromhydrate d'ammoniaque. Iodhydrate d'ammoniaque.....	562
Sulphhydrate d'ammoniaque.....	563
Sulfures sulfurés.....	563
Combinaisons ammoniacales formées par les oxacides. Carbonates d'ammoniaque.....	564
Borates d'ammoniaque.....	565
Phosphates d'ammoniaque.....	566
Arsénates d'ammoniaque.....	566
Sulfates d'ammoniaque.....	566
Action de l'acide sulfurique anhydre sur l'ammoniaque.....	567
Azotate d'ammoniaque. Chlorate et iodate d'ammoniaque.....	568
Combinaisons de l'ammoniaque avec les chlorures et les sels.....	569
Amides. Amides acides, neutres et basiques.....	570
Acides amidés.....	572
Nitriles et imides.....	574
Théorie de M. Gerhardt.....	575

PLANCHES.

- V. — Courbes servant à représenter graphiquement la solubilité des sels.
- VI. — Encastage. — Four à deux étages de la Manufacture impériale de Sèvres.
- VII. — Haut fourneau. — Four à puddler.
- VIII. — Appareil pour les essais d'or à la Monnaie de Paris.

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE ÉLÉMENTAIRE.

CHAPITRE VINGT-CINQUIÈME.

MÉTAUX. — ALLIAGES.

Classification des métaux. — Impossibilité d'établir à leur égard une classification naturelle analogue à celle que nous avons établie pour les métalloïdes. — Propriétés physiques des métaux : — Opacité. — Éclat. — Couleur. — Cristallisation. — Malleabilité. — Ductilité. — Ténacité. — Conductibilité pour la chaleur et pour le fluide électrique. — Densité. — Fusibilité et volatilité. — Dureté — Chaleur spécifique. — État naturel. — Extraction. — Considérations sur la simplicité des métaux. = Alliages.

§ 408. Dans le chapitre qui termine le premier volume de ce traité, j'ai résumé de la manière la plus sommaire les propriétés fondamentales des corps non métalliques. Je vous ai fait voir comment, en nous basant sur les analogies si manifestes que quelques-uns d'entre eux présentent à l'égard des autres, il était possible de les grouper en familles naturelles. Il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit des métaux ; si plusieurs se ressemblent par quelques propriétés communes, ils en diffèrent si complètement sous d'autres rapports, que l'esprit se refuse à les réunir en un même groupe. Pour les classer, il est nécessaire de se placer au point de vue qui présente le plus d'utilité, de choisir parmi les propriétés de ces corps celle qui se trouve le plus en rapport avec les phénomènes qu'on se propose d'étudier.

Le caractère sur lequel on fait reposer cette classification consiste dans la tendance plus ou moins grande qu'ils ont à s'unir au

gaz oxygène. Cette affinité peut se mesurer à l'aide des trois moyens suivants :

1°. Par la manière dont ils se comportent avec l'oxygène gazeux aux diverses températures ;

2°. Au moyen de la difficulté qu'on éprouve à réduire leurs oxydes pour les ramener à l'état métallique ;

3°. Par la facilité plus ou moins grande avec laquelle ils opèrent la décomposition d'une combinaison oxygénée stable et bien définie, de l'eau par exemple.

C'est en se fondant sur cette considération de l'affinité des métaux pour l'oxygène, qu'on a tout d'abord été conduit à établir, à leur égard, la classification suivante :

1 ^{er} GROUPE.	Métaux qui, unis à l'oxygène, ne l'abandonnent pas, ou ne l'abandonnent du moins qu'incomplètement.	Ceux des cinq premières classes. Les oxydes de la première classe sont les plus stables.
2 ^e GROUPE.	Métaux qui peuvent abandonner l'oxygène par la chaleur, pour le reprendre à une température moins élevée.	L'oxyde de mercure, chauffé à 450 degrés, abandonne son oxygène. Le mercure à 350°, le reprend. Il en est de même pour le rhodium.
3 ^e GROUPE.	Métaux qui abandonnent leur oxygène sous l'influence de la chaleur pour ne le reprendre à aucune température.	Tous ceux de la septième classe.

Mais une pareille classification ne servirait absolument à rien, le premier groupe comprenant la presque totalité des métaux. Il a donc été nécessaire d'établir des sous-divisions, résultat auquel est parvenu M. Thenard en examinant attentivement la manière d'être des différents métaux à l'égard d'une combinaison oxygénée bien définie, telle que l'eau. Il a pu se convaincre facilement que si tous les métaux du premier groupe sont susceptibles de décomposer cette substance, ils opèrent cette décomposition dans des circonstances très-variées pour s'emparer de son oxygène et mettre en liberté l'hydrogène qu'elle contient. N'est-il pas dès lors bien évident que l'affinité d'un métal pour l'oxygène sera d'autant

plus grande, qu'il exigera moins de chaleur pour opérer la décomposition de l'eau. C'est à l'aide de cette ingénieuse méthode que M. Thenard établit, il y a plus de trente ans, la classification artificielle que nous allons reproduire avec les modifications qu'y a depuis apportées M. Regnault.

CLASSIFICATION DES MÉTAUX.

1^{re} CLASSE. — *Métaux décomposant l'eau à froid.*

Potassium,
Sodium,
Lithium,
Barium,
Strontium,
Calcium.

2^e CLASSE. — *Métaux décomposant l'eau à + 100 degrés.*

Magnésium,
Cérium { Lanthane,
 { Didymium,
Glucinium,
Yttrium { Erbium,
 { Terbium,
Zirconium,
Thorinium,
Ilménium,
Aluminium.

3^e CLASSE. — *Métaux décomposant l'eau pure au rouge ou à froid sous l'influence de l'acide sulfurique étendu.*

Manganèse,
Fer,
Zinc,
Nickel,
Cobalt,
Vanadium,
Cadmium,
Chrome.

4^e CLASSE. — *Métaux décomposant l'eau au rouge, ne décomposant pas l'eau à froid sous l'influence de l'acide sulfurique étendu.*

Étain,
Antimoine,
Uranium,
Titane,
Molybdène,
Tungstène,
Colombium / Pélopium,
 / Niobium,
Osmium.

5^e CLASSE. — *Métaux décomposant l'eau au rouge blanc, ne la décomposant pas en présence des acides.*

Cuiyre,
Plomb,
Bismuth.

6^e CLASSE. — *Métaux ne décomposant l'eau à aucune température, pouvant absorber l'oxygène à une certaine température, et dont les oxydes sont réductibles à une température plus élevée.*

Mercure,
Rhodium.

7^e CLASSE. — *Métaux ne décomposant l'eau à aucune température, n'absorbant l'oxygène à aucune température, et dont les oxydes sont très-facilement réductibles.*

Argent.
Or,
Platine,
Palladium,
Ruthénium,
Iridium.

§ 409. Quand il s'est agi des corps non métalliques, nous nous sommes fondé sur cette propriété, que les corps qui appartiennent à une même famille naturelle donnent naissance à des com-

posés doués des analogies chimiques les plus étroites, en même temps qu'ils peuvent se remplacer dans les combinaisons en conservant leur forme cristalline. Il n'en est plus de même en ce qui concerne les métaux, et si l'on cherchait à les classer au moyen de l'isomorphisme, on ne saurait y parvenir.

Afin d'établir clairement les idées et nous bien faire comprendre, citons un exemple, prenons le manganèse, métal susceptible de s'unir à l'oxygène en un grand nombre de proportions. On a

Manganèse Mn formant avec l'oxygène	{	Mn O, isomorphe avec la chaux et la magnésie,
		Mn O ² , isomorphe avec le bioxyde de barium,
		Mn ² O ³ , isomorphe avec l'alumine, les sesquioxydes
		de fer et de chrome.
		Mn O ³ , isomorphe avec l'acide sulfurique,
		Mn ² O ⁷ , isomorphe avec l'acide perchlorique.

Cet exemple démontre de la manière la plus évidente qu'une classification naturelle des métaux, dans l'état actuel de la science, n'est pas chose possible.

La classification précédente, qui pendant longtemps suffit au besoin de la science, devrait aujourd'hui subir de profondes modifications, grâce aux études approfondies dont les métaux alcalins et terreux ont été l'objet de la part de M. H. Sainte-Claire Deville et de ses intelligents collaborateurs MM. Troost et Debray. N'est-il pas démontré maintenant de la manière la plus évidente que le glucinium et l'aluminium, bien qu'ils soient susceptibles de décomposer à froid l'eau sous l'influence des acides, exigent pour opérer la décomposition de cette substance à l'état de pureté la température du rouge blanc contrairement à ce qu'adoptèrent les chimistes à l'époque où ces métaux nous étaient inconnus à l'état de pureté.

De plus, il est des métaux qui mieux étudiés tendent à sortir de ce groupe pour rentrer dans celui des métalloïdes : tel est le tungstène, tels sont l'osmium et l'antimoine, qui se rapprochent beaucoup de l'arsenic.

Si la classification précédente est commode et présente quelque utilité dans l'enseignement, il ne faut néanmoins, comme toute classification artificielle, la considérer que comme transitoire et susceptible de remaniements constants avec les progrès de la science.

§ 410. On désignait autrefois sous le nom générique de *métaux*

des corps doués de l'opacité la plus absolue, bons conducteurs de la chaleur et du fluide électrique, et possédant un éclat tout particulier auquel on a donné le nom d'*éclat métallique*.

Mais ces caractères purement physiques, et qui pour nous n'ont qu'une médiocre importance, ne sauraient servir à les distinguer nettement des métalloïdes; si nous faisons au contraire intervenir des caractères chimiques, nous en trouverons deux qui servent à les différencier du groupe des corps que nous avons étudiés dans les chapitres précédents.

Le premier, c'est qu'ils ont fort peu de tendance à se combiner avec l'hydrogène, et, en effet, il n'y a guère que le potassium, l'antimoine et le cuivre qui soient dans ce cas. Enfin, et ce caractère, comme nous l'avons vu précédemment, mérite une attention sérieuse en raison de sa généralité, tous les métaux peuvent s'unir au gaz oxygène pour donner au moins un composé basique.

§ 411. Nous avons dit plus haut que les métaux étaient opaques. Mais cette opacité n'est-elle que relative ou bien présente-t-elle un caractère absolu? Des expériences précises ont résolu nettement cette question, et l'on peut répondre aujourd'hui, de la manière la plus affirmative, que les métaux ne sont pas complètement opaques, car lorsque leur épaisseur est atténuée suffisamment, ils deviennent transparents comme les autres corps.

L'or réduit à une grande minceur est transparent et laisse passer une lumière verte.

Il suffit, pour s'en convaincre, de coller sur une lame de verre incolore et transparent une de ces minces feuilles d'or obtenues par le battage et de l'interposer entre l'œil et la lumière.

Qu'on verse dans une dissolution étendue de chlorure d'or du protosulfate ou du protochlorure de fer, la liqueur se trouble immédiatement présentant cette même couleur verte, qu'elle doit à la lumière qui traverse les particules d'or que leur extrême division y tient suspendues quelques instants.

Les métaux sont donc transparents, pourvu qu'on les amène à cet état de ténuité nécessaire pour que la transparence se manifeste.

* § 412. Les métaux se présentent quelquefois sous la forme de poussière noire ou grise complètement dépourvue d'éclat, ce qui tient à ce que ce brillant disparaît lorsque les métaux sont ramenés

à un grand état de division; mais fait-on agir sur leur surface un corps dur, le brunissoir par exemple, la substance prend aussitôt cet éclat particulier qu'on désigne sous le nom d'*éclat métallique*.

Lorsque les métaux sont en poussière fine et se trouvent par conséquent dans un état d'extrême division, ils n'ont la faculté conductrice pour la chaleur ou l'électricité qu'à un faible degré; il faut, pour que cette propriété se manifeste, qu'il y ait continuité entre leurs molécules.

§ 413. Tout le monde croit savoir que l'argent est blanc, l'or jaune, le cuivre rouge; cependant il est loin d'en être ainsi, car l'argent est jaune, l'or rouge et le cuivre écarlate. C'est ce qu'on peut prouver à l'aide d'expériences très-simples dues à M. Benedict Prevost. Que l'on fasse tomber en effet un rayon de lumière blanche à la surface d'un métal non coloré, celui-ci réfléchira les différents rayons simples du spectre dans des proportions qui diffèrent peu de celles suivant lesquelles ces rayons composent la lumière blanche. Plus l'incidence sous laquelle le rayon arrive à la surface sera faible; plus ce résultat se manifestera, plus par conséquent le métal présentera la couleur blanche; à mesure que le rayon se rapprochera de la normale, plus au contraire le métal se teintera. Les métaux qui sont naturellement colorés réfléchissant en plus grande abondance certains rayons simples du spectre que les autres, et la proportion de ces derniers variant avec l'angle que le rayon incident forme avec la surface, il en résulte nécessairement que la nuance doit varier avec la valeur de cet angle.

Si maintenant, au lieu de faire réfléchir une seule fois le rayon à la surface du métal, on lui fait subir plusieurs réflexions en disposant parallèlement l'une à l'autre deux plaques du métal sur lequel on expérimente, ce qui tend à détruire de plus en plus les effets de la lumière blanche, on observe, après huit à dix réflexions successives, les résultats qui sont consignés dans la tableau qui suit:

Cuivre, rouge écarlate.

Or, rouge vif.

Argent, jaune pur analogue à celui de l'or.

Zinc, bleu indigo.

Fer, violet.

Ces résultats permettent de déduire la couleur que présente

raient ces métaux si on les interposait entre l'œil et la lumière : celle-ci devrait être en effet la complémentaire de celle que présente le rayon émergent après plusieurs réflexions successives. Tel est précisément le résultat que nous présente l'or, qui, rouge à la lumière réfléchie, présente une belle couleur verte à la lumière transmise.

§ 414. La plupart des métaux sont susceptibles de cristalliser ; le bismuth, le cuivre, l'or, l'argent nous en offrent des exemples. De là l'explication de plusieurs faits au nombre desquels il faut placer le moiré métallique. Le fer-blanc, par exemple, n'est autre chose qu'une feuille de tôle recouverte d'une couche d'étain fondu ; dans cette opération, la couche supérieure, s'étant refroidie brusquement, n'a pu cristalliser, tandis que la couche sous-jacente a cristallisé d'une manière nette ; si l'on dissout alors cette couche supérieure au moyen d'un mélange composé de la manière suivante :

Acide azotique.....	2
Acide chlorhydrique.....	8
Eau.....	8
ou	
Acide azotique.....	1
Acide sulfurique.....	8
Eau.....	8

les cristaux apparaîtront.

Lorsque le métal est susceptible de fondre à une température peu élevée, tel que le bismuth, et qu'il passe brusquement de l'état solide à l'état liquide, on peut faire usage de la méthode que nous avons décrite à l'époque où nous avons parlé de la cristallisation du soufre.

Plusieurs métaux qu'on ne saurait faire cristalliser en raison de leur point de fusion élevé, peuvent s'obtenir sous forme de cristaux parfaitement nets, lorsqu'on opère leur séparation avec lenteur d'une de leurs dissolutions. Qu'on introduise, par exemple, dans une dissolution cuivreuse deux lames de ce métal attachées aux extrémités des pôles d'une pile faible, on verra bientôt se déposer des cristaux brillants, mais de petite dimension, sur la lame qui communique avec le pôle négatif. On obtient également de

l'étain en beaux cristaux en plongeant une lame de ce métal dans une dissolution concentrée de protochlorure d'étain que surnage de l'eau pure qu'on y fait arriver à l'aide d'une pipette.

Cette structure cristalline des métaux leur fait perdre deux qualités précieuses, la ductilité et la ténacité, propriétés sur lesquelles nous allons bientôt donner quelques développements. On peut bien, il est vrai, par le travail qu'on leur fait subir, modifier un peu ces propriétés et les rendre moins fâcheuses; mais ceux-ci tendant à reprendre avec le temps leur structure primitive, la solidité des objets façonnés avec un métal momentanément modifié pourrait par suite se trouver compromise.

§ 413. Lorsqu'on soumet les différents métaux au choc du marteau, ou lorsqu'on les comprime entre deux cylindres, il est facile d'observer que tandis que les uns s'écrasent en prenant la forme de lames qui deviennent de plus en plus minces, les autres, au contraire, se brisent et se réduisent en une foule de fragments d'autant plus petits, que le choc a été plus violent, la compression plus forte. On désigne les premiers sous le nom de *métaux malléables*, les seconds s'appellent des *métaux cassants*.

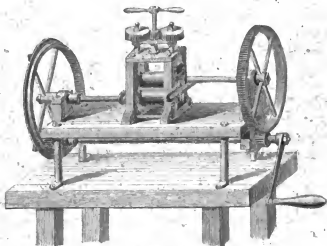
Les seconds ne sont susceptibles d'aucune application à l'état isolé; les premiers, au contraire, présentent d'importantes applications dans les arts, toutes les fois que les minéraux qui peuvent les fournir sont abondants, d'un traitement facile, et que, par suite, leur prix de revient est peu considérable.

Mais il est tel métal qui, susceptible d'être réduit en feuilles minces par le battage ou la compression entre deux cylindres, ne saurait être amené, sans se briser, à l'état de fils d'une grande ténuité. Pour exprimer cette différence de propriétés, on donne à la première le nom de *malléabilité*, tandis qu'on désigne la seconde sous le nom de *ductilité*.

§ 416. Les métaux malléables peuvent être réduits en feuilles, soit en les battant à l'aide d'un marteau dont la tête est convenablement dressée, soit en les engageant entre les deux cylindres d'un laminoir. Ces deux cylindres (*fig. 131*), qui sont en métal très-résistant, sont placés horizontalement et disposés au-dessus l'un de l'autre. Animés tous deux de vitesses égales, ils tournent en sens inverse l'un de l'autre. Lorsqu'on veut se procurer, au moyen de ce système, une lame de métal suffisamment mince, on

commence par prendre une plaque de ce métal qu'on amincit sur les

Fig. 131.



bords, et qu'on engage ensuite entre les deux cylindres, qu'on a rapprochés de telle sorte que leur écartement soit notablement moindre que l'épaisseur de la plaque. Cette dernière, à peine engagée entre les cylindres, se trouve obligée de suivre leur mouvement et acquiert une épaisseur précisément égale à leur écartement. En la repassant à plusieurs reprises entre les deux cylindres, qu'on a soin chaque fois de rapprocher davantage, on obtient des feuilles de plus en plus minces.

Dans cette sorte d'écrasement qu'on fait subir aux molécules du métal, celles-ci prennent un état d'équilibre forcé sous l'influence duquel ses propriétés physiques se sont considérablement modifiées; par cette compression, on a fait perdre au métal une portion de la chaleur nécessaire pour maintenir ses molécules dans un état d'équilibre stable, chaleur qu'on en a fait sortir en quelque sorte, comme l'eau qu'on exprime d'une éponge dont elle est imbibée sous l'influence d'une pression considérable exercée sur elle. Dans cette opération, qu'on désigne sous le nom d'*écrouissage*, le métal est devenu plus dur, plus cassant, et si l'on répétait un trop grand nombre de fois ce laminage, les feuilles finiraient par se déchirer. Pour obvier à cet inconvénient et pouvoir recom-

mencer l'opération un nombre de fois suffisant, on réchauffe le métal, on le *recuit*, comme on dit, afin de faire reprendre aux molécules leur première position d'équilibre. Par des laminages et des recuits successifs, on peut obtenir des feuilles d'une assez grande minceur.

Néanmoins, en employant cette méthode, il serait entièrement impossible de se procurer ces feuilles d'or employées par les doreurs sur bois, qui sont si minces, que le moindre souffle les enlève et qu'il en faut plusieurs milliers pour faire une épaisseur d'un millimètre; on comprend en effet que le moindre effort exercé sur elles suffirait pour les déchirer. Pour les obtenir, il est de toute nécessité de recourir à l'opération du battage. A cet effet, lorsqu'on s'est procuré des lames d'or très-minces au moyen du laminage, on les bat avec un marteau à tête large et parfaitement dressée; les dimensions de la feuille s'accroissent notablement, et lorsqu'elle est devenue tellement mince, que le choc du marteau pourrait la briser, on la place, après l'avoir recoupée, soit en quatre, soit en huit, entre des feuilles de parchemin ou des peaux de baudruche, et l'on recommence l'opération jusqu'à ce qu'on les ait amenées au degré de ténuité désirable.

Le tableau suivant représente les métaux disposés dans l'ordre de leur plus grande facilité à passer au laminoir :

1°. Or,	6°. Plomb,
2°. Argent,	7°. Zinc,
3°. Cuivre,	8°. Fer,
4°. Étain,	9°. Nickel.
5°. Platine,	

§ 417. Si pour certaines opérations on a besoin de se procurer les métaux précédents, non plus sous la forme de lames, mais sous celle de fils, on fait usage de la méthode suivante. On prend une plaque d'acier trempé, qu'on désigne sous le nom de *filière*, dans laquelle on a pratiqué des trous légèrement coniques (*fig. 132*), dont les diamètres vont en diminuant du premier au dernier. On engage alors, dans le trou n°. 1, la barre métallique qu'on a amincie à l'une de ses extrémités, puis on la saisit avec des pincés, en la tirant avec force, afin de l'obliger à passer tout

Fig. 132.



entière à travers le trou; en la faisant passer successivement à travers les différents trous de la filière, on finit par obtenir des fils d'un très-petit diamètre. Comme dans cette opération le métal s'écrouit aussi bien que dans le laminage et qu'il en résulterait les mêmes inconvénients, il est nécessaire de recuire les fils de temps en temps.

A l'aide de cette méthode, on ne saurait dépasser une certaine limite de ténuité, sans quoi le fil se romprait sous le moindre effort. Lors donc qu'on veut se procurer des fils d'un diamètre excessivement petit, il faut user d'un artifice particulier. Supposons, par exemple qu'on se propose d'obtenir un fil de platine d'une ténuité très-grande, on disposera, dans l'axe d'un cylindre d'argent qu'on aura foré préalablement, un fil de platine de 1 millimètre de diamètre environ, après quoi on fera passer le système à travers les trous successifs de la filière; comme les rapports des diamètres des cylindres de platine et d'argent se seront conservés après l'étirage, il en résulte que si le diamètre du fil d'argent est devenu le $\frac{1}{100}$ de ce qu'il était primitivement, par suite celui du fil de platine aura décréu dans le même rapport. Pour isoler le fil de platine, on n'aura qu'à traiter le cylindre complexe par l'acide azotique, l'enveloppe seule sera dissoute et le fil de platine s'obtiendra complètement intact. On se servirait de la même méthode pour obtenir des fils d'acier très-fins: il faudrait seulement, dans ce cas, remplacer l'acide azotique, qui le détruirait complètement, par un bain de mercure, qui dissoudrait l'argent seul et ne toucherait pas à l'acier.

Le tableau suivant représente les métaux rangés dans leur ordre de plus grande facilité à passer à la filière :

1°. Or,	6°. Cuivre,
2°. Argent,	7°. Zinc,
3°. Platine,	8°. Étain,
4°. Fer,	9°. Plomb.
5°. Nickel,	

§ 418. Lorsqu'on exerce, à l'extrémité libre d'un fil métallique maintenu fixe à l'autre extrémité, des efforts qui vont en croissant graduellement, il arrive nécessairement une époque où l'on en détermine la rupture. Si l'on fait successivement cette épreuve sur

des fils de longueur égale et d'égale section, mais de nature différente, on ne tarde pas à reconnaître que, pour rompre ces fils, il faut employer des efforts bien différents. Or, si pour mesurer ces efforts on attache des poids à l'extrémité libre de chaque fil, l'expérience démontre que dans tel cas un fil peut supporter un poids dix fois plus considérable que celui qui amènera la rupture d'un autre. Les rapports qui existent entre les différents poids sous lesquels la rupture est produite servent à mesurer la résistance plus ou moins grande que présentent ces différents métaux. Cette résistance à la rupture porte le nom de *ténacité*.

Si l'on suspend successivement des poids à l'extrémité d'un fil, il est facile de s'apercevoir qu'il s'allonge; mais vient-on à les enlever, on lui voit reprendre aussitôt ses premières dimensions: on peut remarquer néanmoins qu'en continuant à ajouter des poids, il arrive un moment où l'allongement, produit sous l'influence de la traction, demeure permanent; les molécules ont pris alors un autre arrangement et les conditions primitives se trouvent nécessairement modifiées, de telle sorte qu'un fil qui ne se rompait précédemment que sous un effort a , se rompra maintenant sous un effort $b < a$. Le poids-limite sous l'influence duquel l'allongement devient définitif constitue ce qu'on appelle la *limite d'élasticité normale*. Toutes les fois donc qu'on emploiera des fils ou des liges métalliques pour supporter des charges, comme cela arrive, par exemple, dans le cas de la suspension du tablier d'un pont, il faudra bien se garder non-seulement de dépasser la limite d'élasticité, mais encore de l'atteindre, sans quoi l'on s'exposerait à voir se produire des accidents très-graves dans un temps plus ou moins éloigné, ce que l'expérience n'a malheureusement que trop confirmé.

La *ténacité* est une des propriétés les plus importantes des métaux sous le rapport de leurs applications. Elle varie dans un même métal, dans des limites assez étendues, suivant son mode de préparation; de là la nécessité de la déterminer sur les échantillons dont on se sert.

Le tableau suivant fait connaître la *ténacité* de plusieurs métaux usuels.

Fer.....	250 ^{an}	Zinc.....	50 ^{an}
Cuivre.....	137	Nickel.....	48
Platine.....	125	Etain.....	16
Argent.....	85	Plomb.....	12
Or.....	68		

§ 419. La conductibilité des métaux est la propriété dont jouissent ces corps d'absorber la chaleur et de la répandre dans leur masse. Il résulte d'anciennes expériences faites par Ingenhousz et d'expériences plus récentes et plus précises exécutées par M. Despretz, que cette propriété varie dans des limites très-étendues, ainsi qu'on peut s'en convaincre par l'inspection du tableau suivant, qui résume les recherches de ce physicien :

Or.....	1000	Fer.....	374
Platine.....	981	Zinc.....	363
Argent.....	973	Etain.....	303
Cuivre.....	898	Plomb.....	189

Cette propriété mérite d'être prise en considération dans certaines applications industrielles, et notamment dans la construction d'appareils destinés, soit à l'évaporation, soit à la distillation des liquides, la quantité de liquide évaporé ou distillé dans un temps donné dépendant nécessairement du pouvoir conducteur du métal qui forme l'appareil. C'est pour cette raison qu'on préférera le cuivre à la tôle, quoique son prix soit plus élevé, le pouvoir conducteur du premier étant plus que double de celui du second.

§ 420. Relativement à la conductibilité pour le fluide électrique, les métaux présentent également des différences considérables, ainsi qu'on peut le constater en jetant les yeux sur le tableau suivant, qu'on doit aux recherches de M. Pouillet :

Mercure.....	100
Fer.....	600 à 700
Platine.....	855
Or à 751.....	714
Or à 951.....	1338
Or pur.....	3975

Argent à 857	4221
Argent à 900	4753
Argent à 963	5152
Palladium	5791

§ 421. Tous les métaux, à l'exception du potassium et du sodium, ont une pesanteur spécifique plus considérable que celle de l'eau. On peut facilement s'en convaincre en jetant les yeux sur le tableau suivant :

	{ laminé.....	22,07
Platine.	{ passé à la filière.....	21,04
	{ forgé.....	20,34
Or.	{ forgé.....	19,36
	{ fondu.....	19,26
Mercure à 0 degré.....		13,60
Mercure solide à — 42 degrés.....		14,40
Palladium.....		11,30
Plomb.....		11,35
Rhodium.....		11,00
Argent fondu.....		10,47
Bismuth.....		9,82
Cuivre.	{ en fils.....	8,88
	{ fondu.....	8,79
Nickel fondu.....		8,28
Manganèse.....		8,00
Cobalt fondu.....		7,81
Fer....	{ en barres.....	7,79
	{ fondu.....	7,21
Étain fondu.....		7,29
Zinc fondu.....		6,86
Antimoine.....		6,71
Chrome.....		5,90
Sodium.....		0,970
Potassium.....		0,865

§ 422. Quand on place en regard de chaque métal le nombre qui représente le poids de son équivalent, on reconnaît bientôt que les métaux se séparent en deux groupes. Quand ce poids est au-

dessous de 40 degrés, la pesanteur spécifique de ce métal est au plus 8 fois supérieure à celle de l'eau.

Quand l'équivalent du métal approche de 100 ou est au-dessus, sa densité est au moins 10 fois supérieure à celle de l'eau.

	Densité.		Densité.
Potassium....	0,8	Argent.....	10,5
Chrome.....	5,9	Plomb.....	11,3
Zinc.....	7,0	Mercure.....	13,5
Étain.....	7,3	Or.....	19,3
Fer.....	7,7	Platine.....	22,0
Poids atomique.		Poids atomique	
Inférieur à 40.		S'approchant de 100.	

§ 423. Parmi les métaux, il en est qui sont volatils. Ceux-ci, qui forment l'exception, sont au nombre de cinq : ce sont le *potassium*, le *sodium*, le *zinc*, le *cadmium* et le *mercure*. Ces métaux sont volatils dans le sens ordinaire du mot, c'est-à-dire qu'on peut les distiller à la manière de l'eau. L'argent, le plomb, l'antimoine, quoique n'étant pas susceptibles d'être distillés comme les précédents, peuvent être néanmoins entraînés à l'état de vapeur quand on les chauffe fortement dans un courant de gaz. Nous avons déjà signalé des phénomènes de ce genre et notamment en ce qui concerne l'acide borique qui, complètement fixe à la température de 100 degrés, peut passer en proportion considérable à la distillation, quand on le chauffe dans une cornue, soit avec de l'eau, soit avec de l'alcool.

§ 424. S'il n'est qu'un petit nombre de métaux qui jouissent de la propriété de se réduire en vapeurs, tous du moins sont susceptibles d'entrer en fusion à une température plus ou moins élevée. Il existe à cet égard d'énormes différences, ainsi qu'on peut s'en assurer à l'inspection du tableau suivant :

Noms des métaux.	Températures évaluées en degrés du thermomètre à air
Mercure.....	— 39°
Potassium.....	+ 58
Sodium.....	90
Étain.....	230
Bismuth.....	270

Noms des métaux.	Températures évaluées en degrés du thermomètre à air.
Ploomb.....	+ 320°
Zinc.....	410
Antimoine.....	un peu au-dessous du rouge.
Argent.....	1000
Cuivre.....	1090
Or.....	1100
Fonte.....	1500
Fer doux.....	1600 à 1700
Manganèse.....	au-dessus du fer.
Platine.....	vers 2000

§ 425. Les métaux présentent à l'égard de la dureté des différences très-considérables, ainsi que le démontre le tableau suivant :

Métaux, rangés par ordre de dureté.

Manganèse....	Plus dur que l'acier trempé.
Chrome.....	Non rayé par le verre.
Nickel.....	} Rayés par le verre.
Cobalt.....	
Fer.....	
Antimoine....	
Zinc.....	
Palladium....	} Rayés par le carbonate de chaux.
Platine.....	
Cuivre.....	
Or.....	
Argent.....	
Bismuth.....	
Cadmium.....	
Étain.....	} Rayé par l'ongle.
Ploomb.....	
Potassium....	
Sodium.....	
Mercure.....	Liquide à la température ordinaire.

§ 426. Pour élever d'un même nombre de degrés des poids égaux des différents métaux, il faut employer des quantités de

chaleur très-différentes. On trouve ainsi qu'en représentant par 1,000 la quantité de chaleur nécessaire pour élever 1 kilogramme d'eau de 0 degré à 100 degrés, celle qui élèvera de la même quantité de chaleur 1 kilogramme des différents métaux sera représentée par les nombres suivants :

Fer.....	0,1138	Plomb.....	0,0314
Nickel.....	0,1086	Bismuth.....	0,0308
Cobalt.....	0,1070	Antimoine.....	0,0508
Zinc.....	0,0955	Étain.....	0,0562
Cuivre.....	0,0952	Platine.....	0,0324
Cadmium.....	0,0567	Palladium.....	0,0593
Argent.....	0,0570	Or.....	0,0324

§ 427. Les capacités des corps pour la chaleur sensiblement constantes entre 0 et 100 degrés, pour une même substance obtenue par un procédé déterminé, varient d'une manière sensible, à mesure que la température s'élève. MM. Dulong et Petit, qui ont mesuré avec le plus grand soin la chaleur spécifique moyenne de plusieurs métaux pour de hautes températures, ont trouvé que la capacité moyenne du fer était :

0,1098	de 0° à 100°
0,1150	de 0 à 200
0,1218	de 0 à 300
0,1255	de 0 à 350

la chaleur spécifique de l'eau étant prise pour unité et les températures étant indiquées par le thermomètre à air. On voit, par cet exemple, que la capacité d'un métal augmente notablement avec la température. D'après les résultats obtenus par MM. Dulong et Petit, pour les capacités de plusieurs autres métaux, des thermomètres à capacités constantes, construits avec ces métaux et exposés à la température de 300 degrés du thermomètre à air, indiqueraient :

L'argent.....	329,3
Le zinc.....	328,5
L'antimoine.....	324,8
Le cuivre.....	320,0
Le mercure.....	318,2
Le platine.....	317,9

Ainsi, les températures indiquées par ces nouveaux thermomètres seraient plus élevées que celles du thermomètre à air, ce qui prouve bien que les capacités, telles qu'elles sont mesurées, vont en augmentant avec la température.

§ 428. Les métaux se rencontrent rarement dans la nature à l'état isolé, ou, comme on dit, à l'état natif. On ne trouve guère sous cette forme que ceux qui, n'ayant qu'une affinité très-faible pour l'oxygène, ne peuvent éprouver d'altération de la part des agents atmosphériques. Les métaux qui sont dans ce cas sont l'or, l'argent, le platine, etc., qu'on désigne, pour cette raison, sous le nom de *métaux nobles*. La plupart des autres se rencontrent d'ordinaire en combinaison avec l'oxygène, le soufre ou l'arsenic. Ceux de la première et de la seconde section existent, le plus communément, à l'état de sels, carbonates ou silicates.

Lorsque le métal appartient à l'une des cinq dernières sections et qu'on le trouve à l'état d'oxyde, on l'isole ordinairement en faisant réagir du charbon sur cet oxyde à une température élevée; celui-ci s'emparant de l'oxygène passe à l'état d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique, suivant que la réduction est plus ou moins difficile, et le métal se trouve révivifié. S'il est à l'état de sulfure, on commence par griller ce composé, c'est-à-dire par le chauffer au contact de l'air, les deux éléments de la combinaison se brûlent, le soufre passe alors à l'état d'acide sulfureux gazeux, tandis que le métal se transforme en un oxyde fixe. En traitant ce dernier par le charbon, comme nous l'avons indiqué précédemment, on isole le métal.

Quant aux matières terreuses ou *gangues* qui accompagnent la substance métallifère, on les sépare soit par le lavage, si la différence de densité le permet, soit en opérant leur fusion à l'aide d'agents convenablement choisis, dont la nature dépendra nécessairement de celle de la gangue elle-même. Par l'union de la gangue et du fondant il se formera donc des scories qui permettront au métal mis à nu de se rassembler en une masse unique.

Lorsque nous traiterons de chaque métal en particulier, nous indiquerons d'une manière sommaire les procédés employés pour son extraction.

§ 429. Les métaux sont-ils des êtres simples? Doit-on les considérer, ainsi que le pensait Newton, comme des corps composés?

C'est une question que les données actuelles de la science ne permettent pas de résoudre. Lorsque l'on considère le grand nombre de métaux connus en ce moment, et lorsqu'on voit d'une autre part quatre éléments seulement intervenir pour donner naissance à ces produits si variés et si nombreux qui composent le règne organique, lorsqu'on songe surtout à la simplicité des moyens que la nature met en œuvre pour engendrer ces substances si diverses, on se sent pris d'un sentiment de doute bien naturel. Ce doute s'accroît encore en présence de cette propriété si curieuse de l'isomérisie, lorsqu'on jette un regard sur les nombres qui servent à représenter les poids des équivalents des différents métaux, les uns étant en effet représentés par des nombres identiques, tels que le cobalt et le nickel, d'autres par des nombres multiples.

II. Davy, qui considérait aussi les métaux comme des êtres composés, admettait dans ces produits l'existence de l'hydrogène. Si les différents métaux sont formés d'un radical négatif et d'hydrogène qui jouerait le rôle positif, et si le radical négatif est le même pour tous, il faut nécessairement admettre l'existence d'un nombre bien différent de molécules de ce radical dans les métaux lourds tels que l'argent, l'or et la platine, et les métaux légers tels que le potassium, le sodium et le lithium. Les métaux à poids atomique élevé seront donc des métaux très-négatifs et doués d'une faible affinité pour l'oxygène, le soufre, le chlore, etc.; les métaux à poids atomique faible devront au contraire être très-positifs et par suite doués d'une affinité puissante pour ces mêmes corps : c'est précisément ce que l'expérience confirme. Cette manière de voir purement hypothétique et qui ne repose jusqu'à présent sur aucun fait sérieux ne présente néanmoins rien de bien déraisonnable lorsque l'on considère ces composés formés de métaux et d'éthyle ou de méthyle qui, bien que possédant une constitution fort complexe, se comportent comme de véritables radicaux et jouent, ainsi que j'aurai l'honneur de vous le démontrer plus tard, un rôle exactement semblable à celui des corps réputés simples.

ALLIAGES.

§ 430. Les métaux devant satisfaire à certaines conditions pour pouvoir être utilisés dans les arts à l'état de liberté, on concevra facilement qu'il n'en est qu'un petit nombre qui soient suscepti-

bles de recevoir des applications utiles sous cette forme. C'est ainsi que, des quarante-sept métaux connus, il n'en est qu'un très-petit nombre, tels que le platine, le fer, le cuivre, le zinc, le mercure, le plomb, l'étain, l'or et l'argent, qu'on puisse employer directement à l'état de métal libre : encore même, dans la plupart des cas, ne saurait-on utiliser les derniers métaux cités qu'en les unissant à d'autres. Quant aux autres métaux, ou ils sont trop rares, ou ils ne peuvent être obtenus qu'à l'aide de procédés compliqués, difficiles, et par conséquent dispendieux, ou ils s'altèrent trop facilement sous l'influence des agents atmosphériques, ou bien enfin ils se brisent sous l'influence des chocs ou des efforts qu'on exerce sur eux, et, dans aucun cas, ils ne sont susceptibles de trouver d'emploi.

Mais si certains métaux, tels que le plomb, présentent trop de mollesse, si d'autres, tels que l'antimoine, possèdent trop de fragilité, et que, par suite, on n'en puisse tirer aucun parti avantageux pris à l'état libre, il n'en sera plus de même si l'on vient à les unir dans des proportions convenables, que des tâtonnements apprendront à connaître; ils se corrigeront l'un par l'autre, et pourront fournir ainsi des composés désignés sous le nom d'*alliages*, que les arts utilisent de la manière la plus avantageuse. Supposons, par exemple, qu'on veuille façonner des caractères d'imprimerie, on ne saurait se servir des métaux précités; en effet, le plomb, métal très-mou, s'écraserait sous l'action de la presse, et d'une autre part l'antimoine, métal très-aigre, se briserait infailliblement. Vient-on, au contraire, à les allier dans le rapport de 4 du premier pour 1 du second, on obtient un produit susceptible de se mouler avec la plus grande facilité, présentant une résistance suffisante à la pression pour ne pas s'écraser, sans toutefois déchirer le papier; qui satisfait, en un mot, à toutes les conditions qu'exige son emploi.

§ 431. Non-seulement en unissant les métaux on change leurs propriétés, ce qui n'a rien d'étonnant lorsqu'on songe que c'est là le propre de la combinaison; mais, en faisant varier les proportions des métaux qui constituent l'alliage, on lui fait acquérir des caractères essentiellement différents, résultat que nous allons faire ressortir au moyen de l'exemple suivant.

Le cuivre, à l'état libre, est un métal beaucoup trop mou pour

qu'on puisse songer à son emploi dans la fabrication des bouches à feu ; le boulet, en ricochant dans l'âme de la pièce, y déterminerait, en effet, promptement des cavités qui diminueraient en peu de temps la justesse du tir, et, par suite, la feraient rejeter. En alliant à ce métal de petites quantités d'étain, on lui communique plus de dureté, plus de résistance, et, dans le cas où ces deux métaux sont employés dans les proportions de

Cuivre.....	90
Étain.....	10
	100

on obtient un produit plus dur, plus tenace et plus fusible que le cuivre, qui ne présente aucun des inconvénients que nous avons signalés précédemment, avec lequel on peut fabriquer des pièces susceptibles de tirer un très-grand nombre de coups avant d'être mises hors de service. Mais cet alliage, si propre aux usages précédents, ne saurait, en raison de son manque de sonorité, servir à faire des timbres d'horlogerie, des cloches, des instruments de musique. Fait-on varier la proportion des métaux précédents, augmente-t-on graduellement la quantité d'étain, les emploie-t-on dans la proportion de

Cuivre.....	78	à	80
Étain.....	22	à	20
	100		100

on obtient alors un alliage doué d'une sonorité remarquable, mais très-fragile et qui serait, pour cette raison, entièrement impropre à la fabrication des canons.

Si l'on augmente encore la proportion de l'étain, de telle sorte qu'elle s'élève jusqu'au tiers du poids de l'alliage qui présentera dès lors la composition

Cuivre.....	66,6
Étain.....	33,4
	100,0

on obtient un alliage blanc, très-cassant, susceptible d'acquies un très-beau poli, qu'on emploie pour la fabrication des miroirs de télescope.

Le plomb, le bismuth et l'étain donnent naissance à des alliages qui fondent à des températures très-variables ; celui qui résulte de l'union de

Bismuth	8
Plomb.....	5
Étain.....	3

fond à une température de 93 à 95 degrés. Cette propriété remarquable a été mise à profit pour fabriquer des rondelles fusibles destinées à servir de soupapes de sûreté dans les chaudières de machines à vapeur.

§ 432. Lorsqu'on met en présence l'un de l'autre deux métaux fondus afin d'établir entre eux le contact le plus intime possible, on n'engendre pas toujours un composé résultant de l'union des deux métaux dans les proportions employées ; il se produit, dans cette circonstance, un phénomène semblable à celui qu'on observe lorsqu'on met en présence de l'acide sulfurique et de la potasse, de l'acide azotique et de la soude, en proportions quelconques. Il se forme nécessairement une combinaison définie qui, si elle ne peut se séparer par la cristallisation, restera mélangée à celle des deux substances employées en excès. Si le bain métallique a été brassé avec soin, si la solidification de l'alliage s'est opérée d'une manière brusque, le composé formé reste disséminé d'une manière uniforme dans toutes les parties de la masse formant une substance parfaitement homogène ; si le refroidissement se fait, au contraire, avec lenteur, il pourra se séparer un ou plusieurs composés définis et cristallisables. Tel est le phénomène qui se produit lorsqu'on réchauffe lentement un alliage ; on le désigne sous le nom de *liquation*. On comprend dès lors fort bien la difficulté qu'on éprouve à former des alliages homogènes lorsqu'on opère sur de grandes masses de matières, et lorsque les métaux alliés présentent de très-notables différences dans leurs densités et leur point de fusion. Aussi, l'analyse accuse-t-elle des différences souvent assez grandes entre les diverses parties d'un même alliage.

Il en est de même pour les composés dans lesquels il entre du mercure et qu'on désigne sous le nom d'*amalgames* ; ce sont des composés définis délayés dans un excès de mercure.

Quoi qu'il en soit, les alliages possèdent des propriétés spéciales

dont les arts tirent un parti fort avantageux, en les appropriant à des usages très-divers. Créer de nouveaux alliages, c'est donc en quelque sorte donner naissance à de nouveaux métaux, susceptibles souvent de rendre plus de services à l'industrie que les métaux simples eux-mêmes.

Les alliages sont-ils de simples mélanges ou bien des combinaisons en proportions définies? Pour nous, nous pensons que ce sont de véritables composés comparables à ceux qui naissent du contact des métalloïdes entre eux ou du contact de ces corps avec les métaux. Les phénomènes de liquation, l'impossibilité de chasser entièrement d'un alliage par la chaleur des métaux même très-volatils, la possibilité d'obtenir des amalgames cristallisés qui renferment les métaux en proportions atomiques, sont autant d'arguments qu'on peut faire valoir en faveur de cette opinion. Si les métaux paraissent susceptibles de s'unir dans toutes les proportions imaginables, cela tient à ce que, d'après ce que nous apprennent les lois de la solubilité, les alliages sont généralement solubles les uns dans les autres, ainsi que dans les métaux eux-mêmes.

Les alliages présentent les plus grands rapports avec les métaux simples. Presque tous sont solides, il n'y a d'exception que dans ceux où le mercure prédomine et que dans celui qui résulte de l'union de 3 parties de sodium et 1 de potassium. Tous sont brillants; possèdent l'éclat des métaux et comme eux conduisent très-bien la chaleur ainsi que le fluide électrique.

La densité des alliages est tantôt plus faible, tantôt plus grande que celle qu'indique le calcul en partant des proportions respectives des métaux qui les constituent, ainsi que de leurs densités.

Les alliages qui résultent de l'union de métaux ductiles sont tantôt ductiles, tantôt cassants. Les métaux entrent-ils dans l'alliage à proportions égales, il y en a presque autant de ductiles que de cassants; l'un prédomine-t-il beaucoup, ils sont généralement ductiles. Associe-t-on un métal ductile avec un métal cassant, l'alliage sera toujours cassant si le métal cassant prédomine ou s'ils entrent en proportions à peu près égales. Ceux dans lesquels le métal ductile est très-prédominant sont presque tous ductiles. Tous les alliages qui sont formés de métaux cassants sont cassants.

En exposant un alliage qui renferme un métal volatil à une chaleur supérieure à celle qui est nécessaire pour le réduire en vapeur, il arrive qu'une portion considérable de ce métal se dégage, mais l'alliage en retient toujours ou presque toujours une certaine proportion. Cela tient à ce que les métaux alliés pouvant former des combinaisons en proportions variées, une certaine partie du métal volatil se trouve entraînée jusqu'à ce qu'il se forme un nouveau composé beaucoup plus stable. Néanmoins tous les alliages qui renferment du mercure se détruisent complètement, soit à cause des affinités assez faibles de ce métal, soit à cause de sa grande volatilité. Ceux qui renferment du potassium, du sodium, du cadmium et du zinc, en retiennent toujours, parce que leur volatilité est moins grande que celle du mercure et leurs affinités plus énergiques.

Dans un grand nombre de cas les alliages se comportent, à l'égard des réactifs, comme le feraient les métaux pris isolément; cependant, lorsque l'union de ces corps est très-intime, ils présentent une résistance beaucoup plus grande que lorsqu'ils sont séparés.

C'est ainsi que l'action de l'oxygène et de l'air est généralement plus faible sur les alliages que sur les métaux isolés. Il y a néanmoins des exceptions : tel est le cas de la soudure des plombiers. Cela tient sans doute à ce que, par la fixation de l'oxygène, il y a formation d'un oxyde acide et d'un oxyde basique. Tous les alliages qui renferment des métaux susceptibles de former avec l'oxygène des composés doués de propriétés antagonistes sont dans ce cas. Ceux qui renferment des métaux alcalins présentent ce phénomène au plus haut degré. Tel est le cas des alliages de l'étain et de l'antimoine avec le potassium et le sodium.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces généralités, qui suffisent pour donner une idée sommaire de ces produits, nous réservant de décrire avec détails les propriétés et le mode de préparation des alliages les plus importants, lorsque nous nous occuperons de chacun d'eux en particulier.

CHAPITRE VINGT-SIXIÈME.

OXYDES MÉTALLIQUES.

Circonstances dans lesquelles se produit l'oxydation des métaux. — Action de l'oxygène sec et humide, à froid et sous l'influence de la chaleur. — Classification des oxydes. — Propriétés physiques des oxydes. — Propriétés chimiques. — Action de la chaleur, de la lumière, de l'électricité. — Action des corps simples. — Action de l'oxygène, de l'hydrogène, du carbone, du chlore, du soufre, du phosphore. — Action des métaux. — Action des corps composés. — Préparation.

OXYDES MÉTALLIQUES.

§ 433. On comprendra facilement, d'après l'importance du rôle exercé par l'oxygène dans les phénomènes chimiques, que les premiers expérimentateurs aient étudié très-attentivement et d'une manière toute spéciale les moindres circonstances qui se produisent dans l'oxydation des métaux.

Tous les métaux peuvent être combinés au gaz oxygène, mais il en est quelques-uns qui ne sont pas susceptibles de s'y unir directement. L'argent, l'or, le platine, l'iridium sont dans ce cas.

De tous les autres métaux, il n'en est qu'un seul qui puisse absorber le gaz oxygène sec à la température ordinaire, c'est le potassium. Mais tous s'en emparent en formant des oxydes à l'aide d'une température plus ou moins élevée. En général, l'absorption de l'oxygène par les métaux est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui devient souvent assez considérable pour se manifester par une incandescence plus ou moins vive; tel est le cas du fer et du potassium.

Pour que ce phénomène se produise avec la plus grande intensité possible, il est indispensable que l'action soit rapide, ce qui nécessite l'intervention des conditions suivantes :

Si le métal est peu fusible et que son oxyde le soit, très-peu

pareillement, on devra nécessairement l'employer dans un grand état de division, sans quoi l'oxyde s'attachant au métal, comme un vernis, le préserverait d'une oxydation ultérieure, et l'action s'arrêterait aussitôt. Tel est le cas du cuivre qui, chauffé dans l'oxygène sous forme de fils ou de lames, ne présente aucun phénomène apparent, tandis qu'il manifeste une vive incandescence lorsqu'on l'emploie sous forme de fine poussière.

Le métal étant peu fusible et présentant une agrégation considérable, il faut que l'oxyde soit fusible ou volatil; car celui-ci s'écoulant ou se réduisant en vapeur à mesure qu'il se forme, le métal, à chaque moment de l'expérience, se trouvera dans les mêmes conditions qu'au début, et dès lors l'action sera continue. Tel est le cas de la spirale de fer rougîe par une de ses extrémités qu'on plonge dans un flacon rempli d'oxygène pur, § 40.

Enfin, si le métal est fusible, il est nécessaire qu'il soit en même temps volatil ou que son oxyde le soit, sans quoi l'action ne tarderait pas à s'arrêter; l'oxyde formé détruisant tout contact entre le métal et l'oxygène. Tels sont le zinc et l'antimoine, le premier se réduisant en vapeur sous l'influence d'une température rouge, et le second fournissant un oxyde volatil à cette température.

L'air fournit des résultats tout semblables à ceux que présente l'oxygène pur; la seule différence consiste dans l'énergie de l'action, ainsi que dans sa vivacité.

§ 434. Dans tout ce que nous avons dit précédemment, nous n'avons parlé que de l'action réciproque des métaux et de l'oxygène sans l'intervention d'aucun autre corps; il n'en est plus de même lorsqu'on met en présence une troisième substance capable d'agir en vertu de son affinité pour l'oxyde qui tend à prendre naissance.

On comprend sans peine qu'en mettant un oxyde basique en présence d'un métal susceptible de former un oxyde acide, on devra faciliter sa production, et que, de même, en faisant agir un acide sur un métal ayant de la tendance à donner des oxydes basiques, on devra rendre plus rapide la formation de ces derniers. C'est, en effet, ce que l'expérience journalière confirme. *Exemples*: chrome et oxygène en présence de la potasse; cuivre et oxygène en présence de l'acide acétique. Or l'eau, qui tend à jouer tantôt le rôle d'acide, tantôt le rôle de base, devra faciliter la com-

binaison du métal avec l'oxygène, à la température ordinaire, ce qui ne saurait avoir lieu lorsque les deux corps se trouvent en présence à l'état sec.

En effet, introduit-on une lame de fer ou d'acier poli dans un flacon d'oxygène pur et sec, celle-ci s'y conservera d'une manière indéfinie, sans qu'elle perde le moins du monde de son brillant; il en sera de même si l'on place cette lame dans un flacon rempli d'eau distillée bouillie qu'on maintient hermétiquement fermé. Ces deux expériences fort simples démontrent donc, de la manière la plus nette que le fer n'éprouve aucune altération de la part de l'oxygène ou de l'eau pure pris séparément; il n'en est plus de même lorsqu'on les fait agir d'une manière simultanée. Qu'on abandonne, en effet, cette lame de fer au milieu d'une atmosphère d'oxygène humide, et bientôt nous la verrons se recouvrir d'une matière ocreuse, à laquelle on donne le nom de *rouille*. Il faut un certain temps pour que les premières taches de cette matière apparaissent à la surface de la lame; mais dès qu'elles se sont produites, l'oxydation du métal fait des progrès rapides. Si nous analysons avec soin le phénomène, nous allons facilement comprendre ce qui se passe dans cette circonstance.

Les gouttelettes d'eau qui se condensent à la surface de la lame de fer sont évidemment saturées d'oxygène; ce gaz, ainsi dissous, se trouvant, par suite, dans un certain état de condensation, devient plus apte à former des combinaisons: de là l'oxydation directe du métal par places. Mais l'oxyde formé constitue, par son contact avec le métal, un couple dans lequel ce dernier jouant le rôle d'élément positif attire l'oxygène avec plus de force, et comme de plus il peut opérer la décomposition de l'eau sous l'influence du courant produit, il en résulte une nouvelle cause d'oxydation. Il est facile de démontrer qu'il y a, dans cette circonstance, décomposition de l'eau. Qu'on introduise, en effet, dans une petite fiole de la limaille de fer à laquelle on ajoute assez d'eau pour en faire une bouillie, puis qu'on abandonne l'expérience à elle-même, et l'en recueillera bientôt une quantité fort appréciable d'un gaz fétide qui jouit de toutes les propriétés de l'hydrogène impur. En outre, l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau d'une part, et l'azote atmosphérique d'une autre part se rencontrant à l'état naissant s'unissent pour donner naissance à de l'ammoniaque,

dont il est facile de constater la présence dans tous les échantillons, de rouille.

On comprend, d'après ce que nous venons de dire, comment il se fait qu'un métal que l'oxygène et l'eau ne peuvent altérer séparément devient susceptible de s'oxyder par le concours de ces deux éléments, et comment, en outre, le phénomène, lent à se produire au début, s'accélère de plus en plus une fois l'oxydation commencée. Si l'on met en contact avec la lame de fer un métal qui se constitue dans un état positif à son égard, on peut le préserver de l'oxydation; tel est le cas de la galvanisation du fer, opération qui consiste à déposer à la surface de ce métal une couche très-mince de zinc. Ce métal, en effet, s'oxyde rapidement, mais l'oxyde produit forme une sorte de vernis qui détruit tout contact entre le métal et l'atmosphère, et dès lors l'oxydation s'arrête, faute d'aliments.

§ 435. La tendance des métaux à s'unir à l'oxygène peut se mesurer par trois méthodes :

- 1°. Par la manière dont ils se comportent avec l'oxygène gazeux;
- 2°. Par la facilité plus ou moins grande qu'on éprouve à ramener ces corps à l'état métallique;
- 3°. Enfin, par l'action des métaux sur un oxyde déterminé, et ici on a donné la préférence à l'eau ou protoxyde d'hydrogène. C'est en combinant ces trois caractères que nous avons établi, dans le chapitre précédent, § 408, la classification des métaux.

CLASSIFICATION DES OXYDES.

§ 436. Si l'on compare les réactions des divers oxydes avec des corps de nature analogue, on découvre bientôt des analogies qui révèlent l'existence de plusieurs classes ou catégories parmi les oxydes connus.

On a partagé de la sorte les oxydes métalliques en cinq classes distinctes, savoir :

- 1°. Les *oxydes basiques*;
- 2°. Les *oxydes acides*;
- 3°. Les *oxydes indifférents*;
- 4°. Les *oxydes salins*;
- 5°. Les *oxydes singuliers*, groupe remarquable, dont toutes les

espèces ne s'unissent ni aux acides, ni aux bases, et dont on peut considérer l'eau oxygénée comme le type.

Les *oxydes de la première classe*, en qui réside au plus haut degré la propriété basique, sont les protoxydes formés par les métaux de la première section. Ce ne sont pas les seuls, il est vrai, mais ce sont ceux qui présentent ce caractère par excellence.

A quoi reconnaît-on qu'un oxyde est basique ? C'est à la propriété qu'il possède de neutraliser les acides, de verdir le sirop de violettes, de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie, de faire passer au brun la couleur jaune du curcuma.

Tous les oxydes basiques solubles possèdent ces propriétés. Les autres, en raison de leur insolubilité, sont dépourvus de cette faculté, ce dont on se rend parfaitement compte ; mais ce qui se conçoit plus difficilement, c'est que certains oxydes insolubles, tels que les protoxydes de plomb et d'argent, neutralisent complètement les acides les plus énergiques, tandis que d'autres oxydes pareillement insolubles et de composition analogue, tels que les protoxydes de fer et de cuivre, sont dépourvus de cette propriété.

Les *oxydes acides* jouissent de la propriété contraire, c'est-à-dire qu'ils peuvent neutraliser les oxydes basiques. Ceux qui sont solubles rougissent, en outre, la teinture de tournesol et le sirop de violettes. *Exemples* : acide chromique, acides du manganèse, acide osmique.

Ceux qui ne sont pas solubles n'exercent pas ces réactions, mais alors ils se combinent avec les bases et neutralisent leurs propriétés d'une manière plus ou moins complète.

Indépendamment des oxydes qui forment ces deux catégories, il en est d'autres qui tantôt jouent le rôle de base à l'égard des acides puissants, et le rôle d'acide à l'égard des bases fortes. *Exemples* : protoxydes de plomb et de zinc, alumine.

Il est des oxydes qu'on peut considérer comme résultant de l'union de deux oxydes d'un même métal, l'un fonctionnant à la manière d'un acide, l'autre agissant comme une base. L'oxyde rouge de manganèse, qu'on obtient pour résidu de la préparation de l'oxygène, appartient à ce groupe.

Cette combinaison peut être, en effet, représentée par la formule Mn^3O^4 , qu'on peut dédoubler en Mn^2O^3 , MnO , ce qui en fait un composé de protoxyde et de sesquioxyde de manganèse.

L'oxyde de fer magnétique, $\text{Fe}^3\text{O}^4 = \text{Fe}^2\text{O}^3, \text{FeO}$, se range aussi dans cette famille.

On donne à ces derniers, dont la véritable constitution fut reconnue par Proust, le nom d'*oxydes salins*.

Enfin les *oxydes singuliers* se caractérisent par une indifférence absolue pour contracter des combinaisons; ils ne peuvent en former, en effet, qu'à la condition de perdre une partie de leur oxygène, ce qui les ramène à l'état d'oxydes basiques, ou d'en gagner, ce qui les fait passer à l'état d'oxydes acides.

Les bioxydes de barium et de calcium, les bioxydes de cuivre, de plomb et de manganèse, appartiennent à cette dernière catégorie. Chauffe-t-on ce dernier avec un excès d'acide sulfurique, il laisse dégager la moitié de son oxygène et passe à l'état de protoxyde, qui joue le rôle de base à l'égard de l'acide employé. Fait-on agir tout à la fois de la potasse et de l'oxygène sur ce même bioxyde de manganèse à la température du rouge naissant, il absorbe un équivalent d'oxygène et se transforme en acide manganique, qui se combine à l'alcali.

§ 437. Tous les oxydes sont solides à la température ordinaire. Tous sont inodores, à l'exception de l'acide osmique. En général, les métaux perdent de leur volatilité par leur union avec l'oxygène, ils en gagnent, au contraire, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, en s'unissant au chlore. Les oxydes volatils sont rares. *Exemples* : oxyde d'antimoine, acide osmique.

Les métaux les plus volatils donnent en général les oxydes les plus volatils, mais la température à laquelle ces derniers se volatilisent est toujours supérieure à celle à laquelle les métaux eux-mêmes sont susceptibles de se réduire en vapeurs.

Il y a quelques rares exceptions. *Exemple* : plomb.

Les protoxydes des métaux de la première section se dissolvent en proportions considérables dans l'eau; la chaux seule parmi ces composés ne s'y dissout qu'en assez faible quantité. La magnésie, les oxydes de plomb et d'argent, s'y dissolvent encore en moindres proportions; néanmoins l'eau qui a séjourné sur ces oxydes jouit de la propriété de colorer en vert la teinture bleue des violettes, ainsi que le font les oxydes alcalins.

Quelques-uns sont blancs, la plupart sont colorés de diverses manières, ils sont tous plus denses que l'eau.

§ 438. *Action de la chaleur.* — Les oxydes des cinq premières sections résistent à toutes les températures; ceux des deux dernières sont toujours décomposés. Parmi ceux des cinq premières, il y en a qui sont amenés à un moindre degré d'oxydation, mais ils ne sont jamais réduits à l'état métallique.

En général, un oxyde qu'on chauffe donne toujours naissance, en perdant de l'oxygène, à l'oxyde le plus stable qui puisse se produire en présence de l'air.

Nous avons mis à profit cette décomposition totale ou partielle de certains oxydes pour nous procurer du gaz oxygène. *Exemples:* oxyde rouge de mercure, peroxyde de manganèse.

§ 439. *Action de la lumière.* — Plusieurs oxydes, appliqués sur les tissus, se modifient sous l'influence de la lumière, soit qu'ils prennent un nouvel arrangement moléculaire, soit qu'ils perdent partiellement ou en totalité leur oxygène qui se dégage ou brûle le carbone et l'hydrogène de la matière organique. On remarque que les oxydes cristallisés résistent mieux qu'à l'état pulvérulent;

§ 440. *Action de la pile.* — Si l'on prend un oxyde conducteur du fluide électrique, ou mêlé, dans le cas contraire, avec un liquide conducteur, et qu'on le mette en contact avec les deux pôles de la pile, il y a décomposition.

La potasse et la soude humectées sont décomposées par une pile puissante; le métal se porte au pôle négatif et l'oxygène se dégage au pôle positif.

Tous les oxydes, à l'exception de ceux de la seconde section, sont décomposés par le courant électrique.

Si l'on fait réagir une pile faible sur une dissolution de protoxyde de plomb dans une liqueur alcaline, il y a décomposition, le protoxyde de plomb et l'oxygène de l'eau décomposée se rendent au pôle positif en laissant déposer du peroxyde de plomb sur une plaque de cuivre ou de laiton placée à ce pôle. Il se dépose ainsi sur ces corps une couche excessivement mince qui, d'après la loi des anneaux colorés, présente toutes les couleurs du spectre.

§ 441. *Action de l'oxygène.* — Tous les oxydes paraissent inaltérables dans l'oxygène sec à la température ordinaire; sous l'influence d'une température élevée, plusieurs oxydes sont susceptibles d'absorber ce gaz en donnant naissance aux composés qui sont les plus stables dans ces conditions. Si, dans le cas où l'on

opère à la température ordinaire, on fait intervenir l'eau, les phénomènes changent et plusieurs oxydes acquièrent alors la propriété d'absorber l'oxygène. Tel est le cas des protoxydes de fer et de manganèse.

§ 442. *Action de l'hydrogène.* — Ce gaz décompose les oxydes des cinq dernières sections, à l'exception du protoxyde de manganèse, du sesquioxyde de chrome, etc. Ceux de la première et de la seconde section résistent complètement. Les peroxydes des métaux de la première section sont ramenés par l'hydrogène à l'état de protoxydes : il y a formation d'eau, qui dans le cas des peroxydes de potassium, de sodium et de barium, reste combinée avec le protoxyde, en formant un hydrate indécomposable aux températures les plus élevées, et qui se dégage dans le cas du peroxyde de calcium, l'hydrate formé par le protoxyde de ce métal ne résistant pas comme les précédents à l'action de la chaleur.

L'hydrogène réduit très-facilement le peroxyde de fer ; une température de 360 à 380 degrés est suffisante pour opérer cette réduction. L'oxyde de carbone réduit pareillement l'oxyde de fer à une température peu élevée, la haute température que l'on développe dans les hauts fourneaux n'est donc pas nécessaire pour opérer la réduction de l'oxyde, mais bien pour déterminer la fusion du métal et par suite sa séparation d'avec les matières étrangères qui, dans le minerai soumis à l'extraction, accompagnent cet oxyde.

En opérant la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène à la température la plus basse possible, on obtient du fer très-divisé sous la forme d'une poussière noire. A cet état le métal absorbe avec rapidité l'oxygène de l'atmosphère, qui produit en se condensant dans ses pores assez de chaleur pour l'enflammer. Le fer, ainsi préparé, ne saurait donc être utilisé pour les besoins des arts; on lui donne le nom de *fer pyrophorique*.

Le cuivre en poudre impalpable, obtenu par une méthode analogue, s'oxyde avec dégagement de chaleur et de lumière; on observe également un dégagement de chaleur et de lumière dans la réduction de cet oxyde.

§ 443. *Action du carbone.* — L'action du carbone sur les oxydes est analogue à celle de l'hydrogène; il réduit de plus les oxydes de manganèse et de chrome, la potasse et la soude, etc., et les ramène à l'état métallique.

Si la réduction de l'oxyde s'opère à des températures peu élevées, il se dégage de l'acide carbonique; si celle-ci nécessite l'intervention d'une haute température, l'acide carbonique se décompose, et l'on obtient de l'oxyde de carbone. C'est ainsi que les protoxydes de potassium et de sodium, de même que quelques protoxydes de la troisième section, fournissent de l'oxyde de carbone presque pur. La difficile réduction de l'oxyde de zinc par le charbon nous a permis en effet, § 341, de préparer ce gaz avec facilité.

Avec l'oxyde de fer et le charbon, on obtient à une température peu élevée un dégagement simultané d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Les oxydes des dernières sections se réduisent aisément, même à de basses températures. L'action varie notablement, du reste, avec l'état d'agrégation du charbon et de l'oxyde employés. Si nous prenons, par exemple, de l'oxyde noir de cuivre préparé à la température la plus basse possible et du noir de fumée très-fin, le mélange s'embrase au rouge-sombre, il se dégage de l'acide carbonique en abondance, et l'on obtient du cuivre métallique pour résidu. Si l'on remplace l'oxyde précédent par un produit beaucoup plus cohérent, il faut chauffer pendant des heures entières pour opérer la réduction d'une manière complète. Avec de la poudre de diamant ou de graphite et de l'oxyde de cuivre très-agrégé, pas de réduction.

Ces résultats permettent de prévoir qu'avec de l'oxyde d'argent et du charbon très-divisé la réduction sera subite et qu'il y aura projection brusque de la matière.

L'action du bore et du silicium sur les oxydes doit avoir beaucoup d'analogie avec celle du charbon.

L'action de l'azote est nulle.

§ 444. *Action du chlore.* — Les phénomènes sont renversés. Ici le corps non métallique s'unit au métal et non à l'oxygène. Avec le chlore et les oxydes secs on obtient un chlorure et il se dégage de l'oxygène. Tel est le cas de la chaux, c'est ce qu'exprime l'équation suivante :



Chaque litre de chlore qui passe met en liberté $\frac{1}{2}$ litre d'oxygène.

Les oxydes basiques sont ceux qui sont le plus aisément décomposés par le chlore.

Les oxydes de la seconde section n'éprouvent aucune décomposition de la part de cet agent.

Il en est de même à l'égard d'un grand nombre de sesquioxides. Ceux-ci, comme les précédents, ne peuvent en effet être transformés en chlorure qu'à la condition de faire intervenir un corps très-avide d'oxygène, tel que le charbon. Sous cette double influence, l'oxyde est entièrement décomposé, de l'oxyde de carbone se dégage et l'on obtient un chlorure.

Autant l'action du chlore sec sur les oxydes anhydres est simple, autant elle présente de complexité lorsqu'elle s'exerce en présence de l'eau. Emploie-t-on un oxyde des dernières sections, il se forme un chlorure et l'oxygène se dégage, ce qui tient à la faible affinité de ce corps pour le métal.

Avec les protoxydes de la troisième, on observe encore la formation d'un chlorure, mais il se forme encore un oxyde d'un degré supérieur



D'où il suit que les peroxydes des métaux de cette section ne sont nullement altérés par le chlore.

Si l'on opère avec un oxyde de la première section en dissolution dans l'eau, on obtient un mélange de chlorate et de chlorure, si la dissolution est concentrée; le chlorate est remplacé par un hypochlorite si la dissolution est étendue.

L'action du brome, de l'iode et du cyanogène est entièrement analogue à celle du chlore.

§ 445. *Action du soufre.* — Dans l'action réciproque du soufre et des oxydes, diverses affinités se trouvent mises en jeu, savoir : 1° celle du soufre pour l'oxygène et pour le métal ; 2° celle de la portion de l'oxyde indécomposé pour le produit de l'oxydation du soufre ; enfin 3° la stabilité relative des combinaisons que l'on veut détruire et de celles qui se formeront avec les produits de la décomposition.

Examinons d'abord ce qui va se produire avec les oxydes de la dernière section, et nous remonterons successivement vers ceux de la première.

Le soufre et l'oxyde d'argent chauffés ensemble à une basse température donnent naissance à une véritable explosion.

Avec le soufre et l'oxyde de mercure, explosion très-dangereuse, surtout si l'on opère sur une grande échelle; il y a formation d'acide sulfureux et de sulfure de mercure, qui tous deux à cette température affectent l'état gazeux.

Avec l'oxyde de cuivre, phénomène semblable, production d'acide sulfureux et de sulfure de cuivre, incandescence seulement.

En broyant rapidement un mélange de peroxyde de plomb et de soufre, celui-ci s'enflamme; il y a production d'acide sulfureux et d'un sulfure métallique.

Ces phénomènes, qui sont parfaitement vrais en ce qui concerne les oxydes jusqu'à la troisième section, cessent de l'être pour les protoxydes de la première. Ici ce n'est plus de l'acide sulfureux qui prend naissance, mais bien de l'acide sulfurique qui s'unit avec une portion de l'oxyde; comme dans le cas précédent, il se produit en même temps un sulfure.

Avec la baryte et la strontiane, ignition très-vive.

Le soufre est sans action sur les oxydes de la seconde section, ainsi que sur quelques-uns de la quatrième.

Il résulte évidemment des faits que nous venons d'énoncer, que l'action du soufre sur les oxydes, sous l'influence de la chaleur, engendre :

1°. Un sulfure et un sulfate avec toutes les bases puissantes susceptibles de former avec l'acide sulfurique un sel indécomposable à une température élevée ;

2°. De l'acide sulfureux et un sulfure, lorsque ces produits sont plus stables que les oxydes d'où ils dérivent; ou bien lorsque l'affinité de l'oxygène pour le soufre est supérieure à celle de l'oxygène pour le métal ;

3°. De l'acide sulfureux et du métal libre, lorsque ce dernier est incapable de s'unir au soufre à la température à laquelle s'effectue la réaction ;

4°. Enfin elle est nulle avec les oxydes de la deuxième section.

Sous l'influence de l'eau, le soufre agit d'une manière différente. Que l'on fasse, en effet, bouillir de la fleur de soufre avec une dissolution de potasse ou de baryte caustique, celle-ci disparaîtra

promptement, et l'on pourra reconnaître dans la liqueur l'existence d'un polysulfure et d'un hyposulfite.

§ 446. *Action du phosphore.* — Elle est analogue à celle du soufre.

Si l'oxyde appartient aux dernières sections, il y a formation d'acide phosphorique et de phosphure, si toutefois ce dernier peut résister à l'action de la chaleur.

Avec l'oxyde d'argent, la décomposition est tellement brusque, qu'il n'est pas même nécessaire de chauffer.

Avec les oxydes de la seconde section, action nulle.

Dans l'action réciproque du phosphore avec les oxydes de la première et de la troisième, on observe la formation d'un phosphure et d'un phosphate.

Ces actions sont vives, et sont presque toujours accompagnées d'un dégagement de chaleur et de lumière.

Qu'on fasse passer des vapeurs de phosphore sur de la baryte ou de la chaux anhydres placées dans un tube de verre horizontal

Fig. 133.



(fig. 133) reposant sur une grille, dont on porte la température jusqu'au rouge sombre, dès que le contact entre la vapeur de phosphore et l'oxyde alcalin s'établira, une incandescence des plus vives se manifestera. Si l'on examine le tube après le refroidissement, on pourra constater que chaque fragment blanc qu'on y avait introduit se trouve remplacé par une matière brune exhalant une forte odeur phosphoreuse, se décomposant dans son contact avec l'eau d'une manière immédiate, et laissant dégager des bulles de gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Si dans la réaction précédente on fait intervenir l'eau, les choses se passent tout autrement : le phosphure alcalin ne pouvant exister en présence de ce liquide, on n'aura nécessairement que les produits de sa décomposition ; quant au phosphate, il sera remplacé par un hypophosphite. C'est ce qu'exprime l'équation du § 456, qui sert à rendre compte de la production de l'hydrogène phosphoré gazeux dans l'action réciproque du phosphore et des dissolutions alcalines.

Le soufre et l'oxyde d'argent chauffés ensemble à une basse température donnent naissance à une véritable explosion.

Avec le soufre et l'oxyde de mercure, explosion très-dangereuse, surtout si l'on opère sur une grande échelle; il y a formation d'acide sulfureux et de sulfure de mercure, qui tous deux à cette température affectent l'état gazeux.

Avec l'oxyde de cuivre, phénomène semblable, production d'acide sulfureux et de sulfure de cuivre, incandescence seulement.

En broyant rapidement un mélange de peroxyde de plomb et de soufre, celui-ci s'enflamme; il y a production d'acide sulfureux et d'un sulfure métallique.

Ces phénomènes, qui sont parfaitement vrais en ce qui concerne les oxydes jusqu'à la troisième section, cessent de l'être pour les protoxydes de la première. Ici ce n'est plus de l'acide sulfureux qui prend naissance, mais bien de l'acide sulfurique qui s'unit avec une portion de l'oxyde; comme dans le cas précédent, il se produit en même temps un sulfure.

Avec la baryte et la strontiane, ignition très-vive.

Le soufre est sans action sur les oxydes de la seconde section, ainsi que sur quelques-uns de la quatrième.

Il résulte évidemment des faits que nous venons d'énoncer, que l'action du soufre sur les oxydes, sous l'influence de la chaleur, engendre :

1°. Un sulfure et un sulfate avec toutes les bases puissantes susceptibles de former avec l'acide sulfurique un sel indécomposable à une température élevée ;

2°. De l'acide sulfureux et un sulfure, lorsque ces produits sont plus stables que les oxydes d'où ils dérivent; ou bien lorsque l'affinité de l'oxygène pour le soufre est supérieure à celle de l'oxygène pour le métal ;

3°. De l'acide sulfureux et du métal libre, lorsque ce dernier est incapable de s'unir au soufre à la température à laquelle s'effectue la réaction ;

4°. Enfin elle est nulle avec les oxydes de la deuxième section.

Sous l'influence de l'eau, le soufre agit d'une manière différente. Que l'on fasse, en effet, bouillir de la fleur de soufre avec une dissolution de potassé ou de baryte caustique, celle-ci disparaîtra

promptement, et l'on pourra reconnaître dans la liqueur l'existence d'un polysulfure et d'un hyposulfite.

§ 446. *Action du phosphore.* — Elle est analogue à celle du soufre.

Si l'oxyde appartient aux dernières sections, il y a formation d'acide phosphorique et de phosphure, si toutefois ce dernier peut résister à l'action de la chaleur.

Avec l'oxyde d'argent, la décomposition est tellement brusque, qu'il n'est pas même nécessaire de chauffer.

Avec les oxydes de la seconde section, action nulle.

Dans l'action réciproque du phosphore avec les oxydes de la première et de la troisième, on observe la formation d'un phosphure et d'un phosphate.

Ces actions sont vives, et sont presque toujours accompagnées d'un dégagement de chaleur et de lumière.

Qu'on fasse passer des vapeurs de phosphore sur de la baryte ou de la chaux anhydres placées dans un tube de verre horizontal

Fig. 133.



(fig. 133) reposant sur une grille, dont on porte la température jusqu'au rouge sombre, dès que le contact entre la vapeur de phosphore et l'oxyde alcalin s'établira, une incandescence des plus vives se manifestera. Si l'on examine le tube après le refroidissement,

on pourra constater que chaque fragment blanc qu'on y avait introduit se trouve remplacé par une matière brune exhalant une forte odeur phosphoreuse, se décomposant dans son contact avec l'eau d'une manière immédiate, et laissant dégager des bulles de gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Si dans la réaction précédente on fait intervenir l'eau, les choses se passent tout autrement : le phosphure alcalin ne pouvant exister en présence de ce liquide, on n'aura nécessairement que les produits de sa décomposition ; quant au phosphate, il sera remplacé par un hypophosphite. C'est ce qu'exprime l'équation du § 456, qui sert à rendre compte de la production de l'hydrogène phosphoré gazeux dans l'action réciproque du phosphore et des dissolutions alcalines.

Si nous nous bornons à discuter les résultats précédents, nous voyons que, toutes les fois que nous faisons agir sur les oxydes alcalins secs et chauffés des corps acidifiables, tels que le soufre et le phosphore, il se forme les acides les plus riches en oxygène, tandis qu'on obtient, au contraire, les combinaisons les moins oxygénées lorsqu'on fait intervenir l'eau.

§ 447. *Action des métaux.* — Il est facile de prévoir dans un grand nombre de cas quelle sera l'action des métaux sur les oxydes. On pourra, selon les circonstances, obtenir :

1°. La réduction de l'oxyde dont on fait usage et l'oxydation du métal mis en présence;

2°. L'oxydation du métal qu'on fait intervenir et la formation d'un alliage résultant de l'union de ce métal en excès avec le métal réduit;

3°. La réduction d'une partie de l'oxyde et la formation d'un composé résultant de l'union du restant de cet oxyde avec le nouvel oxyde produit;

4°. La transformation de l'oxyde employé en un oxyde inférieur qui demeure libre ou se combine avec l'oxyde formé.

Le potassium décomposera les peroxydes de la première section et les oxydes des cinq dernières sections. Les métaux de la seconde section décomposeront ceux des cinq sections suivantes, ceux de la cinquième décomposeront ceux des deux dernières, et ainsi de suite.

L'énergie de l'action dépend de l'état de division des matières et de la stabilité de l'oxyde employé.

§ 448. *Action des corps composés.* — Elle est très-variée. Les acides formés par les métalloïdes ou les métaux se combinent avec les oxydes basiques; de là résultent des sels.

L'eau se comporte à l'égard des oxydes de plusieurs manières. Elle s'unit au plus grand nombre d'entre eux et forme des composés désignés sous le nom d'*hydrates*, dont la stabilité est très-variable. Ainsi les protoxydes de potassium, de sodium, de barium, de strontium, forment avec ce liquide des combinaisons que la plus haute température de nos fourneaux ne saurait détruire, tandis que l'hydrate formé par l'oxyde de cuivre se défait, au sein de l'eau même où il a pris naissance, à la température de l'ébullition. L'eau décompose plusieurs oxydes, et de ce nombre sont

quelques oxydes singuliers susceptibles de former, à l'état de protoxyde, des hydrates très-stables : c'est ainsi que se comportent les peroxydes de potassium et de sodium. Enfin l'eau, dans quelques circonstances, peut être décomposée : tel est le cas des protoxydes de fer, de manganèse et d'étain.

§ 449. *Préparation.* → On peut employer pour la préparation des oxydes des procédés très-variés. Le plus direct consiste à chauffer le métal dans l'oxygène ou dans l'air; mais, comme il est un grand nombre de métaux fort rares à l'état libre, ce mode de préparation se trouverait nécessairement très-limité.

Le procédé le plus simple et le plus économique consiste à soumettre à la calcination un sel du métal dont on veut se procurer l'oxyde. Les carbonates et les azotates conviennent très-bien à ce mode de préparation, les uns et les autres étant facilement décomposés sous l'influence d'une température qui n'est pas en général très-élevée. Dans quelques cas on emploie les sulfates; on se laisse généralement guider par le bas prix du sel, pourvu toutefois que ce dernier laisse de l'oxyde pur par sa décomposition.

Du reste, en traitant de chaque métal en particulier, nous décrirons avec détails les procédés employés pour la préparation des différents oxydes qu'il est susceptible de former.

CHAPITRE VINGT-SEPTIÈME.

SULFURES MÉTALLIQUES. — SELÉNIURES. —
TELLURURES.

Phénomènes qui se produisent dans le contact du soufre et des métaux.

— Propriétés physiques des sulfures. — Action de la chaleur sur les sulfures. — Action réciproque des corps simples et des sulfures. — Action de l'hydrogène, du carbone, du chlore, du brome, de l'iode. — Action de l'oxygène. — Action de l'eau. — Classification des sulfures. — Monosulfures. — Polysulfures. — Sulfhydrates de sulfures. — Procédés de préparation. — Moyens de les reconnaître. — Seléniures. — Tellurures.

SULFURES MÉTALLIQUES.

§ 430. Le soufre forme avec les métaux des composés qui présentent la plus grande ressemblance avec les oxydes proprement dits. La combinaison qui, dans la plupart des cas, s'opère d'une manière directe, s'effectue rarement à la température ordinaire. Éleve-t-on, au contraire, la température jusqu'au degré nécessaire pour fondre le métal ou réduire le soufre en vapeur, la combinaison est très-rapide, et l'on observe dans un assez grand nombre de cas un dégagement de chaleur et de lumière assez intenses.

Le soufre et le potassium, chauffés dans une cloche courbe remplie de gaz azote, dégagent, au moment où s'opère la combinaison, une lumière des plus vives.

Lorsqu'on chauffe du cuivre en limaille avec du soufre, dans la proportion de 60 parties du métal pour 30 parties de fleur de soufre, la masse devient incandescente dès qu'on a dépassé la température de fusion de ce dernier, et l'on obtient un produit d'un gris bleuâtre qui est du sulfure de cuivre. L'argent, le fer, le plomb, etc., se comportent de la même manière et donnent naissance à des phénomènes entièrement comparables.

Avec le mercure, l'expérience n'est pas sans danger quand on

opère sur des quantités un peu notables de matières, la combinaison s'effectue d'une manière si rapide, en effet, lorsque les substances ont atteint la température convenable, qu'une portion du sulfure de mercure est lancée hors du creuset.

Un bâton de soufre, placé sur une plaque de fer portée au rouge, détermine un trou par suite de la formation d'un sulfure de fer très-fusible.

Quelques métaux résistent à l'action du soufre; au nombre de ces derniers se trouvent l'or et le platine. Le zinc nous offre un résultat semblable auquel certes on n'eût pu s'attendre en raison du rang qu'il occupe dans la classification de ces corps; néanmoins, si l'on chauffe ce métal avec du soufre dans une cornue de terre, on peut facilement se convaincre que ce dernier passe en entier à la distillation, tandis qu'il reste pour résidu du zinc métallique pur.

§ 451. La tendance des métaux à s'unir au soufre est très-différente. L'expérience conduit à adopter pour les métaux usuels des cinq dernières sections l'ordre suivant comme exprimant leur degré respectif d'affinité pour ce corps :

Cuivre,	Plomb,
Fer,	Argent,
Étain,	Antimoine.
Zinc,	

Il peut paraître assez extraordinaire, d'après ce que nous avons dit précédemment, de voir le zinc occuper le quatrième rang; mais le tableau ci-dessus n'indique qu'une seule chose, savoir: qu'un sulfure des métaux qui s'y trouvent inscrits, chauffé avec un métal qui le précède dans la série, lui cédera son soufre, tandis que le métal de ce sulfure deviendra libre.

La nature nous offre de grandes quantités de sulfure de plomb: l'affinité prépondérante du fer pour le soufre détermine la séparation du plomb; cette réaction peut donc servir à extraire le plomb de son sulfure. Il en est de même des sulfures de mercure et d'antimoine que le fer décompose au rouge avec la plus grande facilité.

§ 452. Nous avons dit plus haut que le soufre et les métaux étaient incapables de s'unir à la température ordinaire, lorsqu'ils

étaient l'un et l'autre à l'état sec. Fait-on intervenir l'eau, les choses se passent autrement, et l'on peut, dans certains cas, en opérer la combinaison de la manière la plus facile.

Ainsi le soufre en fleur, étant mêlé à de la limaille de fer, il ne se produit rien, ces deux corps étant parfaitement secs, le mélange pourrait même rester indéfiniment dans cet état sans éprouver de modification; mais si l'on ajoute un peu d'eau, la combinaison s'effectue graduellement avec dégagement de chaleur. Ce résultat s'obtient en opérant de la manière suivante : on prend 2 parties de limaille de fer et 1 partie de fleur de soufre, on en fait une pâte molle avec de l'eau tiède que l'on introduit dans une fiole à fond plat, au col de laquelle on adapte un tube recourbé qui plonge dans le mercure ou dans l'eau. En abandonnant le mélange dans un endroit où la température de l'atmosphère est un peu élevée, le phénomène s'accomplit très-rapidement : il se dégage de la vapeur aqueuse en abondance, et il reste dans la fiole une masse noire qui est du sulfure de fer hydraté. Ce dernier s'altère rapidement au contact de l'air humide, dégage beaucoup de gaz et peut même devenir quelquefois incandescent. Lémery, à qui l'on doit la découverte de ces phénomènes, expliquait ainsi la formation des volcans : de là le nom de *volcan de Lémery* donné au sulfure de fer préparé de cette façon.

Le cuivre en limaille, mêlé à la fleur de soufre, donne des résultats semblables lorsqu'on ajoute un peu d'eau.

Les barreaux de fer qu'on scelle avec du soufre sont bientôt rongés à cause du sulfure de fer qui se forme, lequel, au contact de l'air, se convertit lentement en sulfate.

Néanmoins un grand nombre de métaux résistent à l'action du soufre sec ou humide à la température ordinaire.

§ 453. La plupart des sulfures sont colorés, quelques-uns même possèdent des teintes très-riches; tels sont ceux de mercure, d'étain, etc. Ils sont quelquefois formés d'écailles molles et flexibles, tel est le bisulfure d'étain; mais le plus souvent ils sont cassants : ce qui explique pourquoi le fer, le cuivre, le platine, et généralement les métaux qui contiennent du soufre perdent notablement de leur malléabilité.

Les monosulfures des cinq premières sections sont indécomposables par la chaleur; ils sont volatils, et généralement leur vola-

tilité dépasse celle des métaux qui entrent dans leur composition. C'est probablement à cette propriété des sulfures qu'il faut rapporter la formation des filons métalliques.

Quelques-uns sont volatils au-dessous de la chaleur rouge, tel est le sulfure de mercure.

Ce composé, volatil au-dessous du rouge sombre, se détruit lorsqu'on l'échauffe davantage. Fait-on passer, en effet, la vapeur du sulfure de mercure à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se produit une explosion résultant de la décomposition de ce produit en soufre et en mercure, qui à cette température possèdent une tension considérable.

Le bisulfure d'étain, chauffé au rouge, perd la moitié de son soufre et passe à l'état de protosulfure. Le bisulfure de fer, désigné communément sous le nom de *pyrite martiale*, perd également, dans cette circonstance, une portion de son soufre; on obtient comme résultat de cette action un produit correspondant par sa composition à l'oxyde de fer magnétique, auquel on donne pour cette raison le nom de *pyrite magnétique*. On s'est servi de ce procédé en France, à une certaine époque, pour extraire le soufre du sulfure de fer.

§ 434. Parmi les sulfures, il en est qui varient de forme et de couleur, suivant la manière dont ils ont été préparés. C'est ainsi que le sulfure d'antimoine naturel est gris, tandis que le sulfure préparé artificiellement, au moyen de l'oxyde d'antimoine et de l'acide sulfhydrique, est rouge. Il en est de même du sulfure de mercure qui, noir lorsqu'on l'obtient par précipitation, présente une couleur d'un rouge violacé lorsqu'on le prépare par voie sèche. Ce sont des phénomènes de dimorphisme.

Tous les sulfures de la première section sont solubles dans l'eau; si le métal est uni au soufre équivalent à équivalent, les dissolutions sont incolores; la couleur varie du jauno rougeâtre au rouge brun, suivant que le métal est uni à une plus ou moins forte proportion de soufre.

On appelle *monosulfures* les sulfures incolores de la première section, et *polysulfures* les sulfures colorés, quelle que soit la quantité de soufre qu'ils renferment.

Tous les sulfures alcalins, sans exception, sont vénéneux; leur saveur et leur odeur rappellent celles des œufs pourris; ils sont caus-

tiques, leurs dissolutions reproduisent, par l'évaporation, les sulfures intacts. Ces composés cristallisent avec la plus grande facilité, notamment ceux de calcium et de barium.

Les sulfures de la seconde section décomposent l'eau : de l'acide sulfhydrique se dégage, et l'on obtient un oxyde pour résidu.

Les sulfures de la troisième section fournissent des sulfures hydratés; ces derniers décomposent l'eau sous l'influence de la chaleur en donnant naissance à des oxydes et à de l'acide sulfhydrique. Quant aux sulfures des quatre dernières sections, qui sont complètement insolubles, ils n'éprouvent aucune altération de la part de l'eau, soit à froid, soit à l'aide de la chaleur.

§ 455. On ne connaît que très-imparfaitement, quant à présent, l'action réciproque des sulfures et des corps simples.

On sait que quelques sulfures sont décomposés par le gaz hydrogène; il se forme du gaz acide sulfhydrique qui se dégage, et le métal reste pur. Le carbone agit également sur quelques-uns en fournissant du sulfure de carbone.

On n'a point étudié l'action du bore, du silicium et du phosphore. L'azote ne leur fait éprouver aucune altération.

Il n'en est pas de même du chlore, du brome et de l'iode. Tous les sulfures, sans exception, sont décomposés par le chlore et transformés en chlorures. Ils sont attaqués avec plus ou moins de facilité par ce corps; les sulfures basiques le sont très-difficilement, et l'on obtient toujours pour résidu des chlorures simples; les sulfures acides et les sulfures salins sont attaqués, au contraire, avec une extrême facilité par le chlore, même à froid. C'est ce qui rend l'analyse des sulfures doubles si facile à exécuter par le chlore gazeux.

Le brome et l'iode agissent d'une manière analogue. Mais de tous les corps simples, celui dont l'action a été le mieux étudiée et qui par son importance mérite de fixer plus sérieusement notre attention, c'est l'oxygène.

§ 456. A une température élevée, l'oxygène sec décompose tous les sulfures; mais ce gaz fournit des produits très-différents, suivant la nature du sulfure employé.

Chauffe-t-on par exemple du sulfure de mercure au milieu de l'air, il se formera de l'acide sulfureux et du mercure métallique; ce métal étant incapable de s'unir à l'oxygène à la température à

laquelle s'opère la réaction. De là le procédé suivi dans les arts pour l'extraction de ce métal par le grillage de son sulfure. Le sulfure d'argent se comporte exactement de la même manière.

Le sulfure d'antimoine, placé dans les mêmes conditions, donnera de l'acide sulfureux et de l'oxyde d'antimoine, l'antimoine étant susceptible d'absorber l'oxygène à cette température et de former un composé très-stable.

Le sulfure de barium, au contraire, chauffé au contact de l'air, se transforme en sulfate de baryte; les autres sulfures de la même section fourniraient un résultat tout semblable.

Tous ces phénomènes, faciles à analyser quand on fait intervenir l'oxygène à une température élevée, changent lorsque le sulfure est en présence de l'air humide, à la température ordinaire. Ainsi le sulfure de fer, exposé au contact de l'air humide, se change rapidement en sulfato de protoxyde de fer; lorsqu'il est très-divisé, la température s'élève, du gaz sulfureux se dégage, et l'on obtient pour résidu de l'oxyde de fer.

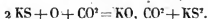
Ces phénomènes permettent de donner l'explication de l'embrasement des houillères, les houilles contenant toujours une certaine quantité de bisulfure de fer qui se trouve quelquefois disséminé sous forme de feuillets minces au milieu de la masse charbonneuse.

Les sulfures de la première section, amenés à un état de division très-grand, prennent feu lorsqu'ils ont le contact de l'air. Tel est le cas du monosulfure de potassium, que l'on obtient en opérant de la manière suivante. On chauffe au rouge cerise, dans une cornue de porcelaine munie d'un tube barométrique plongeant dans le mercure, un mélange de 9 parties de sulfate de potasse sec réduit en poudre très-fine avec 5 parties de noir de fumée. L'opération doit être conduite très-lentement, et lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on laisse refroidir la cornue. Le mercure monte rapidement dans le tube barométrique; de cette façon, le refroidissement s'effectue à l'abri du contact de l'air. Ainsi préparé, ce sulfure est très-combustible et s'enflamme en produisant une gerbe d'étincelles aussitôt qu'on le projette au milieu de l'air. C'est en raison de cette propriété qu'on l'a désigné sous le nom de *pyrophore*.

Suivant Gay-Lussac, l'inflammabilité du pyrophore tiendrait à l'extrême division du sulfure de potassium.

Les sulfures des métaux qui appartiennent à la première section absorbent l'oxygène avec une très-grande facilité lorsqu'ils sont à l'état de dissolution; cette propriété fut, ainsi que nous l'avons vu § 87, utilisée par Scheele pour faire l'analyse de l'air atmosphérique. En effet, du sulfure d'ammonium (sulfhydrate d'ammoniaque) dissous dans une quantité d'eau très-faible absorbe rapidement l'oxygène et laisse l'azote libre.*

La dissolution incolore du monosulfure de potassium exposée à l'air en absorbe l'oxygène et se décompose complètement, il se forme alors un polysulfure de potassium, et la liqueur se colore en jaune. C'est ce qu'exprime l'équation



Mais cette réaction n'est que partielle, elle s'arrête bientôt; l'oxygène se portant à la fois sur le potassium et sur le soufre, on a de l'hyposulfite de potasse qui reste mélangé avec le carbonate de potasse, et la liqueur redevient incolore. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :



Plusieurs sulfures sont décomposés par les métaux, tels sont ceux d'antimoine et de plomb, en présence du fer. Ce procédé peut être mis à profit pour l'extraction de quelques métaux de leurs sulfures naturels.

§ 437. Les sulfures peuvent se diviser, de même que les oxydes, en cinq classes :

Sulfures basiques,

Sulfures acides,

Sulfures indifférents,

Sulfures salins,

Sulfures singuliers.

Les monosulfures de la première section et ceux de la troisième sont essentiellement basiques.

Les sulfures acides sont sans action sur l'eau; ils se dissolvent instantanément quand on les met en présence d'un sulfure basique soluble. Le sulfure d'antimoine forme avec le sulfure de potassium un composé connu sous le nom de *sulfo-antimoniate de sulfure de potassium*,

Quelques sulfures de la troisième et de la quatrième section jouent tantôt le rôle de sulfures acides et tantôt le rôle de sulfures basiques.

Les sulfures singuliers peuvent s'obtenir en versant une dissolution de polysulfure de potassium dans la solution d'un sel formé par un métal des dernières sections. Le précipité qu'on obtient dans ces circonstances peut affecter des couleurs différentes, suivant que le sulfure de potassium est plus ou moins sulfuré. Ces composés présentent en général très-peu de stabilité.

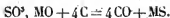
Les sulfures alcalins se combinent avec l'acide sulfhydrique, et forment des composés solubles et cristallisables qui sont connus sous le nom de *sulfhydrates de sulfures*.

Les sulfures de la première section forment donc trois classes bien distinctes, savoir :

- Les *monosulfures*,
- Les *polysulfures*,
- Les *sulfhydrates de sulfures*.

§ 458. Deux procédés peuvent être employés à la préparation des monosulfures. Le premier résulte de la décomposition des sulfates par le charbon; le second est basé sur la décomposition des oxydes par l'acide sulfhydrique.

Dans le premier cas on a



Le charbon laissant par la combustion une cendre qui renferme de la silice, il se produit un silicate indécomposable par le charbon, de telle sorte que le monosulfure est constamment mêlé de polysulfure, ce qui lui donne toujours une couleur jaune. La substitution de l'hydrogène au carbone donne des produits beaucoup plus purs.

Pour obtenir un monosulfure pur par la seconde méthode, on opère de la manière suivante. Supposons qu'il s'agisse d'obtenir le monosulfure de potassium, on prend un certain poids P. de potasse qu'on dissout dans une petite quantité d'eau, puis on partage cette dissolution en deux parties parfaitement égales. L'une étant mise à part, on sature l'autre en y faisant passer jusqu'à refus un courant de gaz sulfhydrique; on donne ainsi naissance à du sulfhy-

hydrate de sulfure de potassium



Il suffit de mêler maintenant ce produit à la seconde partie de la dissolution alcaline pour avoir du monosulfure pur qu'on obtiendra sous forme de cristaux par l'évaporation.

En effet, on a



Les polysulfures se préparent soit en fondant un excès de soufre avec un alcali caustique ou carbonaté, ou même en faisant bouillir un oxyde soluble avec un excès de soufre. Dans le premier cas, il se forme un sulfate et un polysulfure; dans le second cas, un polysulfure et un hyposulfite.

§ 459. Les sulfhydrates de sulfures sont constitués de telle sorte, que l'acide sulfhydrique et les sulfures qui les composent contiennent la même quantité de soufre; ils sont donc représentés par la formule générale



Ces composés, qui correspondent aux alcalis hydratés et qui présentent des réactions entièrement comparables, ont tous une odeur et une saveur d'œufs pourris très-prononcées; ils sont incolores quand ils sont purs.

Tous sont solubles dans l'eau; ceux de potassium, sodium, lithium, strontium et barium peuvent exister à l'état solide et sous forme de cristaux; ceux de calcium et de magnésium ne peuvent être obtenus qu'en dissolution.

Chauffés en vases clos jusqu'au rouge naissant, les sulfhydrates de sulfures de potassium et de sodium résistent; ceux de barium et de strontium laissent dégager leur gaz acide sulfhydrique. Quant aux sulfhydrates de sulfures de calcium et de magnésium, ils le laissent dégager même avant que la liqueur soit arrivée à l'ébullition.

À l'air, leurs dissolutions se décomposent en formant d'abord de l'eau et un bisulfure coloré, puis un hyposulfite incolore.

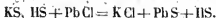
Le chlore, le brome et l'iode les décomposent.

Le soufre, à l'aide de la chaleur, chasse l'acide sulfhydrique et forme des polysulfures.

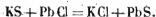
Les sulfures acides décomposent les dissolutions des sulfhydrates de sulfures, chassent l'acide sulfhydrique et produisent des sulfures doubles.

Ces composés s'obtiennent purs, ainsi que nous l'avons vu précédemment, en faisant passer un excès de gaz acide sulfhydrique à travers les bases dissoutes ou délayées dans l'eau, en évitant avec soin que le sulfhydrate ait le contact de l'air.

§ 460. Comment maintenant pourra-t-on distinguer un sulfure d'un sulfhydrate? Par le procédé suivant, qui présente une grande facilité : met-on du chlorure de plomb en contact avec du sulfhydrate de sulfure de potassium, il se précipite du sulfure de plomb noir, insoluble, et il se dégage de l'acide sulfhydrique. En effet, on a



Si l'on remplaçait le composé précédent par un monosulfure, on n'obtiendrait pas de dégagement d'acide sulfhydrique, car alors on a seulement



Les polysulfures se distinguent, à leur tour, des composés précédents, en ce que par l'addition d'un acide on obtient, outre le dégagement d'acide sulfhydrique, un dépôt de soufre.

SÉLÉNIURES ET TELLURES.

§ 461. Le sélénium et le tellure forment par leur union avec les métaux des combinaisons qui présentent les analogies les plus manifestes avec les sulfures au point de vue des propriétés et de la composition.

Les séléniures ont en général un aspect métallique. Ils sont d'ordinaire plus fusibles que les métaux qu'ils renferment.

L'oxygène décompose les séléniures à l'aide de la chaleur, et met à nu le sélénium à l'état d'acide séléneux, à moins que l'oxyde qui tend à se former ne soit une base puissante, auquel cas il se produit un séléniate.

A froid, les séléniures solubles se décomposent au contact de l'oxygène ou de l'air, en abandonnant du sélénium. Le sélénium peut s'unir à quelques protoséléniures pour former des polyséléniures.

Le chlore, le brome et l'iode chassent le sélénium de ses combinaisons avec les métaux et s'unissent tout à la fois au métal et au sélénium.

Tous les séléniores alcalins sont solubles, les autres sont généralement insolubles.

Les séléniores peuvent être obtenus :

- 1°. Par la combinaison directe du sélénium avec les métaux ;
- 2°. Par l'action de l'hydrogène sélénié sur les acides ou sur les sels ;
- 3°. Par la méthode des doubles décompositions.

Quant aux tellurures, ces composés sont trop peu connus pour que nous puissions entrer dans quelques détails à leur égard.

CHAPITRE VINGT-HUITIÈME.

CHLORURES MÉTALLIQUES. — BROMURES. — IODURES. —
FLUORURES. — CYANURES.

Chlorures. — Action du chlore sur les métaux. — Classification des chlorures. = Action de la chaleur sur les chlorures. — Phénomènes de dimorphisme. — Action de la lumière et de l'électricité. — Action des corps simples sur les chlorures. — Métalloïdes. — Métaux. = Action des corps composés. — Eau. — Acides. — Bases oxygénées. — Ammoniaque. — Hydrogène phosphoré. — Différents modes de préparation des chlorures. = Bromures. — Analogies de ces composés avec les chlorures. = Iodures. — Propriétés physiques et chimiques. — Fluorures. — Cyanures.

CHLORURES MÉTALLIQUES.

§ 462. L'action du chlore sur les métaux est plus énergique que celle de l'oxygène. En effet, tous les métaux, sans exception, sont attaqués par ce gaz; même à froid, et dans un grand nombre de cas on observe un dégagement de chaleur et de lumière. Que l'on introduise, par exemple, dans un flacon de chlore sec une petite coupelle renfermant un globule de potassium, celui-ci ne tardera pas à s'enflammer et disparaîtra pour donner naissance à du chlorure de potassium. De l'antimoine en poudre, projeté dans le chlore, y brûle avec vivacité. chaque grain de poussière métallique donnant une étincelle très-brillante.

Les métaux qui ne peuvent pas s'enflammer à froid dans le chlore, y brûlent lorsqu'on élève suffisamment leur température; tel est le mercure. Dans tous les cas, que l'action soit lente ou rapide, il y a formation d'un chlorure.

Comme tous les chlorures sont fusibles ou volatils, il s'ensuit qu'une fois l'action commencée, rien ne s'oppose à sa continuité; de telle sorte qu'elle peut se propager jusqu'à ce que tout le métal ait disparu, si l'on a soin d'employer ce gaz en quantité suffisante.

Cette propriété des chlorures explique suffisamment les différences que l'on observe entre le rôle du chlore et celui de l'oxygène à l'égard des métaux, ce dernier gaz produisant dans beaucoup de cas des composés fixes qui forment vernis à la surface du métal et s'opposent à l'action ultérieure de l'oxygène :

§ 463. Il est assez difficile de mesurer d'une manière exacte la tendance qu'ont les différents métaux à s'unir au chlore; néanmoins, en employant des procédés analogues à ceux que nous avons décrits pour déterminer le degré d'affinité plus ou moins grand de ces corps pour l'oxygène, on arrive à des résultats satisfaisants.

On trouve ainsi que :

Les métaux de la première section } décomposent à froid le gaz chlorhydrique, et que leurs protoxydes sont complètement décomposés par le chlore à l'aide de la chaleur.

Les métaux de la deuxième section, sauf le magnésium, } décomposent à froid l'acide chlorhydrique, et que leurs oxydes ne sont décomposés par le chlore à aucune température.

Les métaux de la troisième section } ne décomposent l'acide chlorhydrique sec qu'à l'aide d'une température assez élevée.

Les métaux de la quatrième, de la cinquième et de la sixième section } ne peuvent décomposer l'acide chlorhydrique qu'avec le concours de l'oxygène et de l'eau, et que leurs chlorures sont indécomposables par la chaleur.

Les métaux de la dernière section } no décomposent l'acide chlorhydrique dans aucune circonstance, et que leurs chlorures sont décomposés par la chaleur, moins celui d'argent.

§ 464. Les chlorures peuvent se partager en quatre catégories ou classes parfaitement distinctes, savoir :

Les chlorures basiques,

Les chlorures acides,

Les chlorures indifférents,

Les chlorures salins.

On ne connaît pas jusqu'à présent parmi les chlorures de composés qui correspondent aux oxydes singuliers.

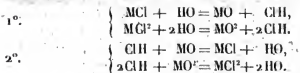
§ 465. Un chlorure métallique correspond toujours à l'un des oxydes de ce métal dans lequel on aurait remplacé un ou plusieurs équivalents d'oxygène par un nombre égal d'équivalents de chlore.

Nous avons vu, dans le chapitre relatif aux oxydes, qu'en faisant passer un courant de chlore sec sur de la chaux vive, chauffée au rouge, l'oxygène est expulsé totalement, et qu'il faut employer 2 volumes de chlore pour remplacer 1 volume d'oxygène, soit en poids 35^{tr},5 de chlore pour 8 grammes d'oxygène.

Il suit de là que, lorsqu'un chlorure sera susceptible d'opérer la décomposition de l'eau d'une manière complète, il devra nécessairement décomposer autant d'équivalents d'eau qu'il renferme d'équivalents de chlore, et produire par suite un oxyde contenant tout l'oxygène de l'eau décomposée.

Fait-on agir, au contraire, l'acide chlorhydrique sur un oxyde, il se forme toujours autant d'équivalents d'eau que l'oxyde renferme d'équivalents d'oxygène, et le plus ordinairement il se produit un chlorure correspondant à l'oxyde; dans le cas contraire, il se dégage du chlore.

Ces deux réactions peuvent être exprimées par les formules suivantes :



Dans le cas où l'oxyde ne peut former de chlorure correspondant, ainsi qu'on l'observe à l'égard du bioxyde de manganèse, il y a dégagement de chlore. Nous avons mis à profit cette circonstance particulière, § 222, pour la préparation de ce gaz.

§ 466. Les chlorures sont presque toujours solides à la température ordinaire; néanmoins quelques-uns sont liquides, et parmi ces derniers il en est même de très-volatils.

Tous les chlorures, même ceux qui sont liquides, sont plus pesants que l'eau. Les chlorures solides sont tous inodores, mais ceux qui sont liquides exhalent des vapeurs douées d'une odeur forte et pénétrante.

La saveur des chlorures est variable; celui d'argent seul n'en possède aucune en raison de son insolubilité.

Tous les chlorures sont fusibles à une température plus ou moins élevée. Presque tous sont volatils; ceux qui le sont le moins donnent toujours des signes évidents de sublimation dans un courant de gaz. Lorsqu'un métal forme avec le chlore plusieurs combinaisons, c'est toujours le produit le plus riche en chlore qui présente la plus grande volatilité.

Tous sont inaltérables par le feu, moins ceux de la dernière section, le chlorure d'argent excepté. Quelques perchlorures perdent dans ces circonstances une partie de leur chlore et sont ramenés à un moindre degré de chloruration.

La chaleur produit en outre sur les chlorures des effets de dimorphisme très-remarquables : tel est le phénomène que nous présente le chlorure de cobalt qui, rouge à froid, prend une coloration d'un bleu très-foncé dès qu'on élève un peu sa température. Dans cette circonstance, le chlorure ne perd ni ne gagne rien, il se modifie par une différence dans l'arrangement de ses molécules qui n'a rien de permanent, car il suffit d'abandonner à elle-même, pendant quelque temps, à la température ordinaire, la matière bleue pour qu'elle reprenne bientôt sa couleur rouge. On peut faire cette expérience en enfermant quelques cristaux de chlorure rouge dans un tube scellé à la lampe qu'on chauffe au bain d'eau bouillante : la matière rouge prend bientôt une couleur bleue très-intense, qu'elle perd graduellement à mesure qu'elle se refroidit.

Cette propriété du chlorure de cobalt fut mise à profit à une certaine époque pour en faire une encre sympathique; les caractères tracés avec la dissolution, qui est d'un rose très-faible, ne paraissent nullement sur le papier, tandis que chauffés ils prennent une couleur bleue qui devient très-perceptible.

§ 467. L'électricité décompose tous les chlorures : le chlore se rend au pôle positif, et le métal au pôle négatif.

M. Bunsen s'est procuré les métaux de la seconde section, dont les oxydes sont si réfractaires, en utilisant cette propriété.

§ 468. La lumière agit sur quelques chlorures des dernières sections, et notamment sur le chlorure d'argent, auquel elle imprime d'abord une couleur violette et qu'elle finit par colorer en violet noirâtre très-foncé. On utilise cette propriété pour fabri-

quer des papiers photogéniques qui, placés au foyer de la chambre obscure, permettent d'obtenir une image renversée des objets. On peut, au moyen de cette épreuve, se procurer une image directe en la plaçant sur une feuille de papier préparée de la même manière et exposant le système à l'action des rayons solaires. Les noirs interceptent la lumière, les parties blanches la laissent au contraire passer, de telle sorte que l'image inverse obtenue dans la chambre obscure se trouve redressée. Il n'y a plus qu'à plonger la feuille dans des liquides capables d'enlever le chlorure d'argent inaltéré, tels qu'une dissolution aqueuse d'ammoniaque ou d'hyposulfite de soude, pour obtenir une image permanente et inaltérable. Nous donnerons de plus amples détails sur ces phénomènes à l'époque où nous nous occuperons des sels d'argent.

§ 469. Beaucoup de corps peuvent agir sur les chlorures, soit en leur enlevant le chlore, soit en leur enlevant le métal, soit en s'unissant à la fois à l'un et à l'autre, soit enfin en se combinant avec eux sans leur faire éprouver aucune altération. Nous étudierons avec soin l'action des corps simples et composés sur les chlorures, de telle sorte que nous n'aurons plus que peu de choses à dire quand nous examinerons les bromures, iodures et fluorures, car, à quelques exceptions près, les phénomènes seront les mêmes.

§ 470. *Action des corps non métalliques.* — Le carbone, l'azote, le bore et le silicium sont sans action. Ces deux derniers corps agissent seulement dans le cas où les chlorures sont décomposables par le feu.

L'hydrogène décompose les chlorures à une température plus ou moins élevée, à l'exception de ceux de la première et de la deuxième section. Il y a formation d'acide chlorhydrique et le métal est mis à nu. Cette propriété peut être utilisée très-avantageusement pour obtenir certains métaux, tels que le fer et le cuivre, dans un grand état de pureté.

L'oxygène n'offre pas une action qu'on puisse généraliser.

Puisque le chlore enlève les métaux aux bromures et iodures, on peut conclure que le brome et l'iode ne pourront décomposer les chlorures que dans certains cas particuliers, dans celui, par exemple, où le chlore, passant à un état de chloruration plus avancé, céderait une partie de son métal au brome ou à l'iode.

Le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic n'exercent au-

cune action sur les chlorures des deux premières sections. Avec les autres, il se produit des effets doubles. Il n'est pas même toujours nécessaire qu'on fasse intervenir cette double affinité. C'est ainsi que le phosphore et l'arsenic peuvent décomposer le protochlorure de mercure, expulser ce métal et former du chlorure de phosphore et d'arsenic. Ce qui démontre que le mercure, le phosphore et l'arsenic ont des tendances à peu près égales à s'unir au chlore; la réaction étant principalement déterminée par la plus grande volatilité des produits qui tendent à se former. — Avec le charbon et la vapeur d'eau, il y a réduction par suite de l'hydrogène mis en liberté. C'est ainsi qu'en faisant agir de la vapeur d'eau sur un mélange de chlorure d'argent et de poussier de charbon, il y a dégagement d'acide chlorhydrique et séparation d'argent métallique par suite de la décomposition de l'eau.

Les métaux produisent des effets très-nets.

Les métaux de la première section décomposent les chlorures des sections suivantes. On a mis à profit cette propriété pour l'extraction des métaux terreux. On peut se procurer plusieurs chlorures volatils de la quatrième section en décomposant le bichlorure de mercure par les métaux de ce groupe qui jouissent de cette propriété. On se sert également de l'action du mercure sur le chlorure d'argent pour exploiter l'argent des mines du nouveau monde.

§ 471. *Action des corps composés.* — Les corps composés peuvent engendrer par leur contact avec la chaleur des phénomènes très-variés, qu'on peut prévoir dans un grand nombre de cas, en tenant compte des tendances que peuvent avoir les éléments du chlorure à s'unir avec ceux du corps composé qu'on fait intervenir.

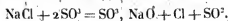
§ 472. *Action de l'eau.* — Les phénomènes qui résultent du contact des chlorures et de l'eau peuvent se résumer de la manière suivante :

- | | |
|---|---|
| 1°. Les uns sont insolubles dans l'eau..... | } Sous-chlorure de mercure, sous-chlorure de cuivre, chlorure d'argent. |
| 2°. Décomposables à froid.... | |
| 3°. Décomposables à chaud.... | } Chlorures de bismuth, d'antimoine, etc. |
| | |
| | } Chlorures de magnésium, d'aluminium, de fer. |
| | |

- 4°. Non décomposés ni à froid
ni à chaud.....
- 5°. Décomposables par entrai-
nement.....
- Chlorures de potassium, de so-
dium, de barium. Le chlo-
rure d'or appartient à cette
catégorie. Si l'on ajoute, en
effet, de l'éther à sa disso-
lution aqueuse, celui-ci s'em-
pare du chlorure d'or qu'il
abandonne intact par l'évapo-
ration.
- Le chlorure d'étain mêlé au
chlorure d'antimoine jouit de
la propriété de décomposer
l'eau.

En exceptant les chlorures d'antimoine et de bismuth, qui dé-
composent l'eau d'une manière évidente, doit-on considérer, avec
quelques chimistes, tous les chlorures comme des corps qui se
dissolvent dans l'eau purement et simplement, ou bien doit-on
établir à leur égard deux catégories, en plaçant dans la première
ceux qui, tels que les chlorures de potassium, de sodium et d'or,
s'y dissolvent sans la décomposer, et dans la seconde ceux qui,
réagissant sur ses éléments, donneraient naissance à un oxyde et
à de l'acide chlorhydrique, et, par suite, à des chlorhydrates?
Jusqu'à présent on manque d'arguments décisifs pour pouvoir
trancher cette question.

§ 473. *Action des acides.* — Si l'on fait arriver des vapeurs
d'acide sulfurique anhydre sur les chlorures de potassium et de
sodium réduits en poudre, il y a combinaison pure et simple à
froid; fait-on intervenir la chaleur, il s'établit entre ces corps une
décomposition réciproque, des sulfates prennent naissance, et l'on
observe un dégagement de chlore et d'acide sulfureux. La réaction
peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :



Hydraté, l'acide sulfurique décompose les chlorures en formant
un sulfate et laissant dégager de l'acide chlorhydrique. C'est sur
cette réaction qu'est fondée la préparation de ce gaz, § 230.

L'acide chlorhydrique peut s'unir à quelques chlorures et don-

ner ainsi naissance à des composés qu'on désigne sous le nom de *chlorhydrates de chlorures*.

L'acide azotique les transforme en azotates, en dégageant du chlore et de l'acide azoteux; il est sans action sur le chlorure d'argent.

Chauffe-t-on les acides borique ou silicique anhydres avec les chlorures de potassium ou de sodium secs, aucune décomposition ne se manifeste; mais fait-on intervenir de la vapeur d'eau, ces corps réagissent l'un sur l'autre, il se forme de l'acide chlorhydrique et du borate ou du silicate de potasse ou de soude. On met à profit cette propriété dans les arts pour vernisser les poteries communes. Que l'on projette, en effet, dans le four où l'on cuit des vases en argile, du sel marin humecté, bientôt le chlorure en vapeur et l'eau se trouvant en présence de l'alumine et de la silice, qui font la base de l'argile, une réaction s'établira nécessairement, d'après ce que nous venons de dire, entre les éléments de ces composés, et la surface des vases se trouvera recouverte d'un vernis composé de silicate d'alumine et de soude, qui détruira leur porosité.

L'acide sulfhydrique est absorbé par quelques chlorures anhydres avec lesquels il forme des combinaisons définies. Tels sont les chlorures d'aluminium, les bichlorures d'étain et de titane, etc. A l'égard des chlorures dissous, cet acide se comporte comme avec les sels.

§ 474. *Action des bases.* — Les bases oxygénées se comportent avec les chlorures absolument comme avec les sels.

Le gaz ammoniac sec se combine avec un grand nombre de chlorures anhydres.

Avec le chlorure de calcium, l'absorption est très-rapide.

Cent parties en poids de ce chlorure absorbent 119 parties de gaz alcalin, ce qui conduit à la formule



On s'explique, d'après cela, comment on ne peut faire usage du chlorure de calcium anhydre pour dessécher le gaz ammoniac, et, par suite, combien il importe d'employer un excès de chaux lorsqu'on prépare ce gaz au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque.

Le chlorure de strontium se comporte de même que le chlorure

de calcium 2,100 parties de ce chlorure absorbent 86,7 d'ammoniaque. Ce qui conduit à la formule



analogue à la précédente.

Les chlorures de nickel, de cuivre et de cobalt absorbent aussi le gaz ammoniac lorsqu'ils sont anhydres. Il en est de même des chlorures d'aluminium, de fer, d'étain, de titane, d'antimoine, etc.

Le chlorure d'argent absorbe rapidement l'ammoniaque lorsqu'il est en poudre sèche et non fondu.

Cent parties de ce chlorure absorbent 17,9 parties d'ammoniaque. Ce qui correspond à la formule



Soumis à l'action d'une température supérieure à 40 degrés, ce produit laisse dégager la totalité de l'ammoniaque qu'il renferme. M. Faraday s'est servi de ce composé, comme nous l'avons fait voir § 412, pour déterminer la liquéfaction du gaz ammoniac.

Certains chlorures anhydres peuvent également absorber l'hydrogène phosphoré gazeux qui, par ses propriétés et sa composition, correspond parfaitement à l'ammoniaque. Ce sont principalement les chlorures d'aluminium, de titane et d'étain.

Les chlorures se combinent aisément entre eux et produisent des chlorures doubles dans lesquels l'un fait fonction de base et l'autre d'acide.

Exemples : chlorures d'or, de platine, de mercure, d'étain avec les chlorures alcalins. On donne à ces composés le nom de *chlorures*.

§ 475. *Préparation.* — On peut employer pour la préparation des chlorures huit procédés que nous allons indiquer sommairement.

1°. *Chlore et métal.* — Le métal est introduit soit dans un tube de porcelaine ou de verre, soit dans une cornue de même matière; on le chauffe, s'il est nécessaire, et l'on fait arriver à la surface un courant de chlore sec. Ce procédé, qui peut servir à la préparation de tous les chlorures, n'est guère employé que pour quelques chlorures volatils, tels que ceux d'antimoine ou d'étain.

2°. *Eau régale et métal.* — Ce procédé, qui rentre dans le pré-

cèdent en ce qu'il repose, comme lui, sur l'action directe du chlore sur le métal, est d'un emploi plus facile. Néanmoins, quoiqu'il exige des appareils plus simples, puisque la réaction peut s'accomplir dans une capsule ou dans un ballon, il ne pourrait servir à la préparation des chlorures décomposables par l'eau. On l'emploie principalement pour préparer les chlorures d'or et de platine.

3°. *Chlore et oxyde employé soit seul, soit additionné de charbon.* — Lorsque l'oxyde est directement attaqué comme la chaux, il suffit de faire arriver le courant de chlore à la surface de la substance convenablement chauffée. Dans le cas contraire, on mêle préalablement l'oxyde avec du poussier de charbon, et, pour que ce mélange soit le plus intime possible, on en forme, avec une huile fixe, une pâte épaisse qu'on calcine ensuite. Ce procédé sert ordinairement pour la préparation des chlorures d'aluminium, de titane, etc.

4°. *Acide chlorhydrique et métaux.* — Ce procédé peut servir à transformer en chlorures les métaux des trois premières sections. On ne l'emploie néanmoins que pour préparer les chlorures de fer, de zinc et d'étain.

5°. *Acide chlorhydrique et oxydes.* — Ce procédé peut servir à la préparation de tous les chlorures.

6°. *Acide chlorhydrique et sulfures.* — L'acide chlorhydrique attaquant un certain nombre de sulfures, on trouve plus commode dans quelques cas de substituer ces derniers aux oxydes. Cette méthode est presque exclusivement employée pour la préparation des chlorures de barium, de strontium et d'antimoine, dont on peut se procurer les sulfures à bon marché.

7°. *Chlorures et métaux.* — Un métal d'une section déterminée pouvant décomposer les chlorures des métaux appartenant aux sections suivantes, on peut utiliser pour ces préparations le protochlorure de mercure ou sublimé corrosif. Le métal réduit en poudre et mêlé au chlorure mercuriel est chauffé dans une cornue. Si le chlorure est plus volatil que le chlorure de mercure, il est entraîné sous forme de vapeur à mesure qu'il se produit et peut être condensé dans un récipient refroidi; s'il est fixe, il faut employer un excès de chlorure de mercure qui se dégage avec le métal réduit. Ce procédé peut servir à la préparation du bichlorure d'étain et des chlorures d'antimoine, de bismuth et de zinc.

82. *Double décomposition.* — Ce procédé peut servir à la préparation des chlorures insolubles. *Exemples* : sous-chlorure de mercure, chlorure d'argent.

§ 476. Nous avons dit plus haut, § 437, que les métaux, en s'unissant à l'oxygène, donnaient naissance à des composés qui jouissent d'une grande fixité, tandis que ces mêmes métaux, en s'unissant au chlore, produisent des composés souvent volatils. *Exemples* : aluminium, fer, chrome, étain, titane, dont les oxydes sont complètement fixes aux plus hautes températures de nos fourneaux, tandis que leurs chlorures distillent en entier à des températures bien inférieures au rouge sombre.

Ce résultat n'est pas borné seulement aux métaux, et les métalloïdes nous en offrent des exemples tout aussi frappants. C'est ainsi que le phosphore, le bore et le silicium, qui forment avec l'oxygène des composés très-fixes, donnent au contraire, avec le chlore, des produits correspondants qui possèdent une très-grande volatilité.

Il est facile de se rendre compte de cette différence, ainsi que je vais essayer de vous le faire comprendre. Si nous comparons le protox de d'hydrogène (eau) au chlorure correspondant (acide chlorhydrique), nous voyons que le premier ne prend l'état gazeux sous la pression normale de l'atmosphère qu'à la température de 100 degrés, tandis que le second exige, dans les mêmes circonstances, une température inférieure à — 60 pour passer à l'état liquide. L'hydrogène, dans ses rapports avec l'oxygène et le chlore, nous présente donc des phénomènes analogues à ceux qu'on observe entre les métaux et ces deux corps simples.

Or, l'oxyde et le chlorure d'hydrogène se forment par l'union directe des éléments qui les constituent, et les combinaisons pouvant être étudiées sous forme gazeuse, nous trouvons que

$$1 \text{ vol. vap. aqueuse} = 1 \text{ vol. hydr.} + \frac{1}{2} \text{ vol. Ox.}$$

$$1 \text{ vol. gaz chlorhydr.} = \frac{1}{2} \text{ vol. hydr.} + \frac{1}{2} \text{ vol. Cl.}$$

c'est-à-dire qu'il y a contraction du tiers des éléments dans le premier cas, tandis qu'il ne s'en produit aucune dans le second.

L'acide arsénieux et le chlorure d'arsenic correspondant nous offriraient des relations semblables.

Cette contraction des éléments rapprochant excessivement les

molécules, on comprend que la volatilité du composé formé soit moins considérable. C'est probablement à des phénomènes du même ordre qu'il faut rapporter les différences observées entre les oxydes et les chlorures correspondants, les premiers éprouvant dans leur formation une contraction qui ne se produit pas pour les seconds.

§ 477. Les essais de classification des métaux qu'on a tentés jusqu'à présent en se fondant sur l'étude de leurs combinaisons oxygénées, n'a permis d'obtenir qu'une classification artificielle fort défectueuse.

M. Dumas pense à juste titre qu'on pourrait, ainsi qu'on l'a fait à l'égard des métalloïdes, obtenir une classification naturelle des métaux en les groupant en familles, disposées suivant la manière d'être et les affections de leurs chlorures; ainsi que par la composition en volumes et le mode de condensation de ces composés. La plupart de ces composés jouissant en outre de la faculté de cristalliser ou de fournir des combinaisons cristallines, on peut ajouter aux données précédentes toutes celles qu'on peut emprunter aux lois de l'isomorphisme.

BROMURES.

§ 478. Ces composés partagent les propriétés des chlorures correspondants; ils n'en diffèrent qu'en ce qu'ils sont moins stables.

On peut établir à leur égard la classification que nous avons adoptée pour les chlorures.

Ces bromures sont en général solides et sans odeur. Ceux de la dernière section sont décomposés par la chaleur, encore faut-il en excepter le bromure d'argent. Ceux des autres sections sont tous fusibles, la plupart sont même volatils, mais un peu moins que les chlorures qui leur correspondent.

Le chlore chasse le brome de ses combinaisons; il se forme un chlorure, et le brome est mis en liberté. Dans le cas où l'on fait intervenir ce corps en excès, il se produit en outre du chlorure de brome.

L'iode est sans action sur les bromures, à moins toutefois qu'il ne puisse se former un bromure plus riche en brome présentant plus de stabilité.

Les bromures sont généralement moins solubles que les chlo-

rures correspondants. Ceux d'argent et de plomb sont avec le sous-bromure de mercure les seuls qui soient insolubles.

L'action des corps simples, métalloïdes ou métaux, celle des acides anhydres ou hydratés, celle de l'ammoniaque et de l'hydrogène phosphoré, nous offrent des résultats qui diffèrent peu de ceux que nous avons décrits en traitant des chlorures.

Les bromures peuvent s'obtenir par des procédés, calqués sur ceux que nous avons décrits pour la préparation des chlorures. Leur composition présente l'analogie la plus complète avec celle de ces composés.

IODURES.

§ 479. Les iodures présentent les plus grandes analogies avec les chlorures et les bromures. De même que ces composés, on peut les diviser en iodures basiques, acides, indifférents, salins. Il y a plus : nous connaissons des iodures qui par leur manière d'être se rapprochent des oxydes singuliers : Les protoiodures formés par les métaux des trois premières sections jouent en général le rôle de bases, ceux des derniers celui d'acides. Les iodures de la première catégorie s'unissent par suite facilement à ceux de la seconde, et donnent naissance à des composés cristallisables qu'on désigne sous le nom d'*iodo-sels*.

Nous ne connaissons aucun iodure liquide. Tous sont inodores. Plusieurs sont colorés et offrent des couleurs variées, ordinairement très-belles ; tels sont les iodures de plomb et de mercure.

Distillés en vases clos, quelques iodures, comme ceux d'or et de platine, laissent dégager la totalité de leur iode en donnant le métal pur pour résidu ; d'autres, tels que les iodures de potassium, de sodium, de zinc et de mercure, se subliment ; la plupart fondent et se prennent par le refroidissement en masse cristalline.

Le protoiodure de mercure présente, sous l'influence de la chaleur, un curieux exemple de dimorphisme. D'un beau rouge lorsqu'il a été préparé à froid, il prend une couleur jaune lorsqu'on le chauffe, pour redevenir ensuite rouge lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps à lui-même, à la température ordinaire.

§ 480. L'hydrogène se comporte avec les iodures de la même manière qu'avec les chlorures. L'oxygène les décompose au rouge, à l'exception toutefois des iodures de potassium, de sodium, de bismuth et de plomb.

Le chlore et le brome les décomposent tous; ils chassent l'iode auquel ils se substituent.

Les iodures de potassium, de sodium et de zinc dissolvent, à la manière de l'iodure d'hydrogène (acide iodhydrique), une quantité d'iode égale à celles qu'ils renferment s'ils sont dissous dans au moins 3 parties d'eau. Si l'iodure de potassium, par exemple, est dissous dans 1 ou 2 parties d'eau seulement, ce composé peut dissoudre 2 fois autant d'iode qu'il en contient; mais vient-on alors à verser de l'eau dans la liqueur, de l'iode se dépose et la dissolution ne retient que la quantité d'iode qui constituo l'iodure biioduré.

Le phosphore et le soufre agissent sur ces corps comme sur les chlorures en s'emparant tout à la fois de l'iode et du métal. Le carbone, le bore, le silicium et l'azote sont sans action sur les iodures.

L'action des métaux est la même que sur les chlorures.

§ 481. Plusieurs iodures se dissolvent dans l'eau, ce sont notamment les iodures alcalins. Les iodures de plomb, de cuivre, de bismuth, de mercure et d'argent y sont complètement insolubles, elle en décompose quelques-uns, tels sont le biiodure d'étain et l'iodure d'antimoine, qui se transforment en acide iodhydrique qui se dissout et en oxydes qui se précipitent.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique dissous dans l'eau sont sans action sur les iodures; à l'état sec, l'acide chlorhydrique décompose quelques iodures au rouge sombre en donnant un chlorure et de l'acide iodhydrique.

L'acide iodhydrique s'unit à quelques iodures en formant des composés qu'on désigne sous le nom d'*iodhydrates d'iodures*.

L'acide sulfhydrique réagit sur les iodures toutes les fois que les métaux qu'ils renferment peuvent produire des sulfures insolubles, il se forme en outre de l'acide iodhydrique.

Les acides azotique et sulfurique concentrés et bouillants les altèrent. Les iodures des métaux des dernières sections se combinent facilement avec ceux des premières, et produisent des iodures doubles qui correspondent aux chlorures doubles. Ces composés s'obtiennent directement et présentent en général peu de stabilité.

Exemple : Iodures de plomb et de mercure avec iodures alcalins.

Quelques chlorures dissolvent à chaud les iodures et les abandonnent, par le refroidissement, sous forme cristalline.

Les iodures peuvent s'obtenir par des procédés analogues à ceux que nous avons décrits pour la préparation des chlorures.

FLUORURES.

§ 482. Les fluorures présentent toujours aux réactifs colorés des réactions acides ou basiques assez manifestes; aussi les fluorures doubles sont-ils nombreux et faciles à produire.

Tous les fluorures sont solides, celui de titane seul est liquide. Ils sont tous plus ou moins fusibles, quelques-uns sont très-volatils.

L'action de l'hydrogène et de l'oxygène doit être analogue à celle que ces corps exercent sur les chlorures.

L'action du chlore, du brome et de l'iode est nulle, ou doit se borner à la transformation de quelques protofluorures en perfluorures et en chlorures, bromures ou iodures.

Il paraît toutefois que le chlore peut décomposer les fluorures de mercure et d'argent. L'action du phosphore et du soufre doit être analogue à celle du chlore. Le carbone et l'azote sont sans action. Le bore et le silicium peuvent décomposer quelques fluorures des dernières sections et fournir des fluorures de bore et de silicium.

Les métaux peuvent se substituer l'un à l'autre dans les fluorures; mais il résulte quelquefois de cette action des fluorures doubles.

§ 483. *Action de l'eau et des acides.* — Solubilités renversées. — Fluorures terreux insolubles. — Fluorure d'argent soluble.

Les fluorures alcalins dissous dans l'eau se détruisent par l'évaporation: un fluorhydrate de fluorure se sépare sous forme cristalline et l'eau présente une réaction alcaline.

Les acides décomposent facilement à froid les fluorures solubles; ils ont très-peu d'action, au contraire, sur les fluorures insolubles. A chaud, les acides puissants décomposent tous les fluorures. Telle est l'action de l'acide sulfurique au maximum de concentration sur le fluorure de calcium, § 279, action que nous avons utilisée pour la préparation de l'acide fluorhydrique. Les fluorures

simples ont une grande tendance à s'unir; ils produisent alors des fluorures doubles.

Les fluorures peuvent s'obtenir à l'aide de procédés qui sont entièrement calqués sur ceux que nous avons décrits plus haut pour la préparation des chlorures.

CYANURES.

§ 484. Dans ces composés, le cyanogène joue le même rôle que le chlore, le brome ou l'iode. Deux volumes de cyanogène remplacent 2 volumes de l'un quelconque de ces corps.

Les cyanures des métaux des deux dernières sections sont décomposés par l'action de la chaleur seule. Ceux de la première section résistent, au contraire, à une température rouge.

Les cyanures sont pour la plupart décomposés par l'acide chlorhydrique; il se forme un chlorure correspondant, et l'acide cyanhydrique devenu libre se sépare. Si l'acide chlorhydrique est employé en excès, l'acide cyanhydrique mis en liberté se décompose en présence de trois molécules d'eau: il se produit de l'ammoniaque qui s'unit à l'acide chlorhydrique, et l'on obtient de l'acide formique. Nous avons déjà signalé cette réaction, § 373.

Les cyanures des métaux de la deuxième section résistent à l'action des oxacides étendus; les hydracides les décomposent au contraire avec une extrême facilité.

Les cyanures peuvent tous s'obtenir par l'action réciproque de l'acide cyanhydrique et des oxydes.

La plupart des cyanures des métaux des cinq dernières sections sont insolubles; il faut en excepter toutefois les cyanures d'or et de mercure.

Les cyanures insolubles se dissolvent directement dans les cyanures alcalins et forment des composés importants, dont les plus remarquables sont les *cyanoferrures* et les *cyanoferrides*.

Dans les circonstances où le cyanogène n'est pas altéré, les cyanures se comportent absolument comme les chlorures.

Nous donnerons de plus amples détails sur ces matières, à l'époque où nous ferons d'une manière détaillée l'étude des dérivés du cyanogène.



CHAPITRE VINGT-NEUVIÈME.

AZOTURES. — PHOSPHURES. — ARSÉNIURES.

AZOTURES MÉTALLIQUES.

§ 483. À l'ammoniaque se rattache un groupe de composés représentés par des formules parallèles dont je ne ferai qu'ébaucher l'histoire, les propriétés de ces corps ne nous étant que très-imparfaitement connues.

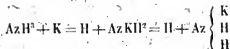
L'azote forme avec les métaux des combinaisons généralement très-instables, qui se défont le plus souvent, soit par une élévation de température peu considérable, soit par un choc violent. Tels sont les azotures formés par les métaux des dernières sections.

C'est à M. Despretz qu'on doit la production du premier azoture. Ce savant reconnut en effet qu'en faisant passer un courant de gaz ammoniac desséché sur un faisceau de fils de fer à la température du rouge, il y avait dégagement d'hydrogène et formation d'un produit très-cassant renfermant de l'azote, doué de propriétés toutes spéciales.

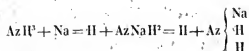
Ces composés s'obtiennent soit en chauffant les métaux dans le gaz ammoniac, soit en faisant agir ce dernier sur un oxyde métallique : dans le premier cas, il se dégage de l'hydrogène; dans le second, il y a formation d'eau.

La première méthode est applicable à la préparation des azotures de potassium et de sodium.

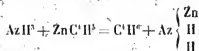
Nous avons vu, § 128, qu'en chauffant à la lampe ces métaux dans du gaz ammoniac, on ne chassait que le tiers de l'hydrogène en donnant naissance à des composés qu'on désigne sous le nom d'*amidures*, et dont la génération peut s'expliquer au moyen des équations



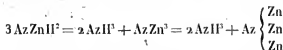
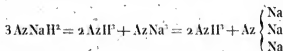
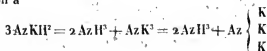
et



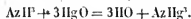
On peut obtenir des composés analogues aux précédents, et notamment l'amidure de zinc, au moyen d'une méthode fort élégante qui consiste à faire agir le gaz ammoniac sec sur le zinc-éthyle, ce qu'on explique au moyen de l'équation :



Ces derniers étant soumis à l'action de la chaleur produisent un dégagement d'ammoniaque en laissant pour résidu des azotures. En effet, on a

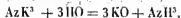


La seconde méthode permet d'obtenir les azotures des métaux des dernières sections; qu'on fasse en effet agir du gaz ammoniac sec sur de l'oxyde rouge de mercure ou de l'oxyde noir de cuivre; à l'aide d'une douce chaleur, on aura

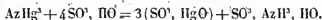


Les azotures métalliques correspondent donc par leur composition à l'ammoniaque. Comme elle, ils sont décomposés par la chaleur, quelques-uns se détruisent même à une température à peine supérieure à 100 degrés avec une violente explosion. Tous peuvent lui donner naissance en réagissant sur l'eau. Par simple contact avec ce liquide, les azotures alcalins en opèrent en effet la décomposition en donnant tout à la fois de l'ammoniaque et un oxyde;

c'est ce qu'expriment les équations suivantes :



Les azotures des dernières sections ne décomposent pas l'eau pure à froid, mais qu'on fasse intervenir un acide, et ce liquide se trouvera décomposé d'une manière rapide; en effet, on aura



PHOSPHURES MÉTALLIQUES.

§ 486. Le phosphore forme avec les métaux des combinaisons qui ne sont qu'imparfaitement connues. Ces composés, qui sont tous solides, offrent l'éclat métallique lorsqu'ils renferment le métal en excès, et sont généralement ternes quand ils contiennent un excès de phosphore. Les phosphures des cinq dernières sections sont insolubles dans l'eau, ceux des deux premières la décomposent en laissant dégager de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

La chaleur les décompose partiellement.

L'oxygène les transforme soit en phosphate, soit en un mélange d'acide phosphorique et de métal.

Le chlore agit sur les deux éléments de la combinaison, produisant tout à la fois un chlorure métallique et du chlorure de phosphore.

Le brome et l'iode agissent de la même manière.

Le soufre doit se comporter d'une manière analogue en s'unissant aux deux éléments du phosphure.

On ne connaît pas l'action des autres métalloïdes. Quant à l'action des métaux, elle doit être analogue à celle que ces corps exercent sur les sulfures.

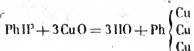
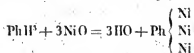
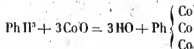
On peut se procurer les phosphures à l'aide des procédés suivants :

- 1°. En chauffant le métal avec le phosphore;
- 2°. En décomposant l'hydrogène phosphoré par le métal;
- 3°. En faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré à travers une dissolution saline du métal : cette méthode ne peut guère être employée que pour la préparation des phosphures des trois dernières sections.

Les phosphures présentent à l'égard des azofures le parallélisme de composition le plus parfait, résultat auquel on devait s'attendre en songeant aux analogies que le phosphore présente avec l'azote. Cette composition correspond à celle du phosphore d'hydrogène gazeux, elle est représentée par la formule générale



c'est ainsi qu'avec les sels de cobalt, de nickel et de cuivre on a



4°. En réduisant les phosphates soit par l'hydrogène, soit par le charbon.

ARSÉNIURES MÉTALLIQUES.

§ 487. L'arsenic forme avec les métaux des composés analogues aux phosphures. Comme ces derniers, les arsénures des dernières sections sont insolubles dans l'eau, ceux de la première la décomposent en laissant dégager de l'hydrogène arsénié.

La chaleur les décompose partiellement.

L'oxygène les transforme soit en acide arsénieux et métal, soit en acide arsénieux et arséniate.

Le chlore agit sur les deux éléments de l'arsénure, produisant tout à la fois un chlorure métallique et du chlorure d'arsenic.

Le soufre se comporte d'une manière toute semblable en s'unissant aux deux éléments de l'arsénure.

On peut les préparer soit directement en chauffant l'arsenic et le métal, soit en décomposant les arsénates par le charbon à une température élevée.



CHAPITRE TRENTIÈME.

SELS.

Definition du mot *sel*. — Sels neutres, sels acides, sels basiques. — Neutralité basée sur l'action des réactifs colorés. — Teinture de tournesol; valeur des indications fournies par ce réactif. — Neutralité basée sur la composition des sels. — Propriété générale des sels. — Couleur. — Saveur. — Action de la chaleur, de la lumière, de l'électricité. — Action de l'eau sur les sels, considérée sous ses trois formes liquide, solide, gazeuse. — Détermination de la solubilité d'un sel à diverses températures. — Construction des courbes de solubilité. — Mélanges frigorifiques. — Sels deliquescents. — Sels efflorescents. — Eau d'interposition, de cristallisation et de constitution. — Détermination de la quantité d'eau contenue dans un sel. — Lois de Berthollet. — Action des acides sur les sels. — Action des bases sur les sels. — Action réciproque des sels les uns sur les autres par voie sèche et par voie humide. — Action des sels solubles sur les sels insolubles. — Caractères au moyen desquels on peut reconnaître le radical dans un composé binaire, et l'acide contenu dans les différents genres de sels. — Chlorures. — Bromures. — Iodures. — Fluorures. — Cyanures. — Sulfures. — Phosphures. — Azotates. — Azotites. — Phosphates. — Phosphites. — Hypophosphites. — Arséniates. — Arsénites. — Sulfates. — Sulfités. — Hyposulfités. — Hyposulfates. — Chlorates. — Perchlorates. — Hypochlorites. — Borates. — Silicates. — Carbonates.

SELS.

§ 488. On désignait autrefois, sous le nom de *sels*, tous les corps solubles dans l'eau, susceptibles de cristalliser par évaporation ou refroidissement, doués de saveur et de transparence, possédant en un mot des propriétés assez insignifiantes. Cette dénomination, fort vague, était de plus vicieuse, en ce qu'elle tendait à confondre des corps de nature très-diverse. C'est ainsi qu'on avait été conduit à classer parmi les sels les substances les plus dissemblables,

telles que la potasse, les acides tartrique et benzoïque, le sucre, le sel marin, le sel admirable de Glauber (sulfate de soude), composé qui seul mérite ce nom parmi tous ceux que nous venons de citer.

Dans la nomenclature établie vers la fin du siècle dernier par Guyton-Morveau, de concert avec Lavoisier et Berthollet, on donna le nom de *sels* aux composés formés par l'union d'un acide et d'une base, en ne considérant toutefois comme tels que ceux qui renfermaient un oxyde décidément alcalin aux réactifs colorés.

Or la limite qui sépare les acides des corps qui ne rougissent pas le tournesol et qui ont cependant de l'affinité pour les alcalis, n'étant pas plus établie d'une manière rationnelle que celle qui sépare les bases salifiables des corps neutres, il y aura toujours incertitude lorsqu'il s'agira d'appliquer la définition précédente à des composés dont un au moins des principes immédiats n'est pas décidément acide ou alcalin. De plus, cette dénomination est trop restreinte, et l'on considérera comme plus conforme aux idées générales de la science de donner le nom de *sels* à des composés produits par l'union de deux substances agissant, l'une comme corps électro-positif ou base, et l'autre comme corps électro-négatif ou acide. Telles sont les combinaisons qui résultent de l'union de deux oxydes, de deux chlorures, de deux iodures, de deux sulfures, etc., auxquelles on donne les noms d'*oxy-sels*, de *chloro-sels*, d'*iode-sels*, de *sulfo-sels*. Tout ce que nous dirons ici ne s'appliquera néanmoins qu'aux oxy-sels, c'est-à-dire aux composés formés par l'union des acides oxygénés avec les bases oxygénées.

§ 489. Nous avons posé en principe, en traitant de la nomenclature, que tous les sels qui ont un acide commun forment un genre dont le nom, tiré de celui de l'acide, est terminé en *ate* ou *ite*, et qu'en ajoutant au nom générique de l'acide celui de la base, on a le nom spécifique de la combinaison qu'on regarde comme la plus neutre que cet acide et cette base soient susceptibles de former par leur union mutuelle. La proportion d'acide et de base qui constitue un sel neutre étant déterminée, il est toujours aisé d'appliquer la dénomination par laquelle on distingue les sels avec excès d'acide ou de base.

Quand on verse dans la dissolution d'une base puissante un acide énergique, lorsqu'on ajoute par exemple de l'acide sulfurique à de

la potasse caustique, en opérant avec de grandes précautions, on parvient toujours, à l'aide de tâtonnements convenables, à mettre ces substances en proportions telles, que le mélange ne jouit plus de propriétés acides ni basiques. Si maintenant on évapore la dissolution, on obtient en effet un sel cristallisé complètement neutre aux papiers réactifs. Vient-on à ajouter un léger excès d'acide, l'évaporation fournira, comme précédemment, un sel neutre cristallisé, tandis que les eaux mères retiendront l'acide excédant. Ajoute-t-on, au contraire, un grand excès d'acide sulfurique, l'évaporation de la liqueur laissera déposer un sel entièrement différent du précédent pour l'aspect, doué de propriétés acides, et qui pour la même quantité de potasse renferme deux fois autant d'acide sulfurique que le précédent. Ce résultat, que nous présente l'acide sulfurique à l'égard de la potasse, n'est pas un fait isolé, nous en pourrions citer beaucoup d'autres. L'un des plus frappants est celui que nous fournit l'acide oxalique, qui forme avec la potasse trois composés définis et cristallisables, renfermant pour la même quantité de base, ainsi que le démontre l'analyse, des proportions d'acide qui sont entre elles comme les nombres 1, 2, 4. Ces exemples, que nous pourrions multiplier à l'infini, conduisent à la conséquence suivante, savoir, que toutes les fois qu'un acide s'unit à une base en plusieurs proportions, c'est toujours en un nombre fort restreint, et ces proportions sont toujours des multiples par 1, 2, 3, 4 de la plus petite quantité d'acide.

Ce que nous venons de dire relativement à l'acide peut s'appliquer exactement de la même manière à la base, et l'on arrive pareillement à ce résultat, que lorsqu'un acide se combine avec plusieurs proportions d'une base, celles-ci sont toujours des multiples par 1, 2, 3, 4 de la plus petite quantité d'acide.

§ 490. Aucun oxyde, à l'exception de ceux des métaux de la première section et les oxydes de plomb et d'argent, ne peuvent servir à préparer des sels dépourvus d'action sur les teintures de tournesol et de violettes. Si donc on désigne par sels neutres ceux qui n'apportent aucune modification dans la couleur de ces réactifs, le nombre en sera nécessairement très-restreint.

M. Chevreul a proposé, relativement à la neutralité chimique, la définition la plus large qu'il soit possible d'en donner dans l'état actuel de nos connaissances. D'après ce savant distingué, la neu-

tralité, considérée sous le point de vue le plus général, peut être envisagée comme un équilibre d'affinité complet entre deux corps résistant à l'affinité divellente qu'un troisième corps appelé *réactif* exerce pour s'unir à l'un des deux premiers. Il ne faudrait pas conclure de là que ce troisième corps soit dépourvu d'affinité pour le composé neutre en présence duquel on le place : cela signifie seulement qu'il est incapable d'opérer la séparation des principes qui constituent ce composé. Lorsqu'on verse dans une dissolution de sulfate neutre de potasse ou de soude quelques gouttes de teinture de violettes, celle-ci n'éprouve aucune modification dans sa couleur : d'où l'on peut déduire qu'il n'y a point eu séparation des principes qui composent le sel, mais on ne saurait en conclure qu'il ne s'est point opéré d'union entre le sel et la matière colorante.

La neutralité d'un composé, relativement au réactif qu'on fait intervenir, n'est donc autre chose en réalité que l'impuissance de ce réactif à surmonter l'affinité mutuelle des principes immédiats qui, par leur union, ont formé ce composé. Cette impuissance n'est toutefois relative qu'au réactif que l'on considère; et, en effet, trempe-t-on un papier de tournesol dans une dissolution d'acétate neutre de plomb, celui-ci prend la teinte rouge qu'y développe l'addition d'un acide, tandis que l'hématine, ou principe colorant du bois de campêche, prend, dans son contact avec le sel, la couleur bleue-violacée caractéristique qu'y font naître les alcalis. La manière d'être du premier réactif nous amènerait donc à conclure que l'acétate de plomb est un sel acide, tandis que les modifications qu'éprouve le dernier nous feraient tirer une conclusion directement opposée.

Or, il est facile de donner de ces différences une explication très-simple et parfaitement nette. L'hématine, dont la solution possède une couleur d'un jaune orangé, forme avec l'oxyde de plomb une laque de couleur violette, modification que les alcalis font éprouver à ce principe. D'une autre part, le tournesol n'est lui-même qu'un sel résultant de la combinaison d'un acide rouge de nature organique avec une base minérale. Fait-on agir un acide sur cette matière, celui-ci s'empare de la base minérale et met en liberté l'acide qui se manifeste immédiatement avec la couleur pelure d'oignon qui le caractérise.

Si donc on fait agir sur la teinture de tournesol un sel dont les principes soient retenus par une forte affinité mutuelle, ceux-ci ne pouvant se combiner ni avec l'acide ni avec la base de la teinture colorée, celle-ci devra conserver intacte sa couleur primitive. Remplace-t-on le sel précédent par de l'acétate de plomb, l'acide acétique se portera de préférence sur la base du sel bleu; dès lors la coloration rouge apparaîtra, par suite l'acétate de plomb présentera la réaction d'un sel acide. La neutralité, par rapport aux réactifs colorés, n'est donc qu'une propriété relative, et n'a par conséquent rien d'absolu. Ce n'est, ainsi que nous l'avancions précédemment, que le défaut d'affinité divellente d'un réactif pour l'un ou l'autre des principes d'un composé, proposition qui n'a pas pour conséquence nécessaire le défaut d'affinité mutuelle entre le réactif et le composé.

Or le réactif qu'on fait intervenir peut être considéré sous des points de vue très-différents; c'est ainsi, par exemple, qu'on peut substituer l'organe du goût à la matière colorante.

L'acide citrique pur, dissous dans une quantité déterminée d'eau, présente une saveur beaucoup plus acerbe que du jus de citron renfermant, sous le même volume, la même proportion d'acide réel, résultat qui tient à ce que la saveur de l'acide est en partie masquée dans ce dernier cas par son union avec une matière organique. L'acide picrique possède une saveur à la fois acide et amère: fait-on intervenir une substance alcaline, potasse ou soude, on neutralise bien la première propriété, mais la seconde reste complètement intacte.

On voit donc que l'acide et la base mis en présence peuvent se neutraliser d'une manière complète par leur union mutuelle, non-seulement à l'égard des réactifs colorés, mais encore en ce qui concerne leur action sur nos organes. Tel est le cas de l'acide sulfurique et de la soude qui, susceptibles l'un et l'autre de désorganiser les membranes animales et les tissus avec lesquels on les met en contact, forment après leur combinaison un produit entièrement inoffensif relativement à ces mêmes membranes.

Qu'on fasse intervenir maintenant tout autre caractère organoleptique, et l'on comprendra facilement tout ce que l'étude des propriétés toxiques et thérapeutiques pourra suggérer de vues qu'on peut à peine pressentir aujourd'hui.

§ 491. L'action des réactifs colorés ne pouvant nous conduire à rien de net relativement à la neutralité, je vais vous démontrer tout le parti qu'on peut tirer de la composition des sels pour établir ce qu'on doit entendre par sel neutre.

Prenons une dissolution de sulfate de cuivre qui colore en rouge le papier de tournesol et versons-y par petites portions de la potasse également dissoute dans l'eau, jusqu'à ce que tout l'oxyde de cuivre soit précipité, la potasse aura pris la place de ce dernier, et l'on obtiendra cette fois une dissolution de sulfate de potasse qui différera complètement de la dissolution du sulfate de cuivre, en ce que son action sur la teinture de tournesol sera nulle. Si l'on analyse le sulfate neutre de potasse ainsi formé, on trouve qu'il renferme :

Acide sulfurique.....	40	{ Soufre.....	16
		{ Oxygène.....	24
Potasse.....	47	{ Oxygène.....	8
		{ Potassium.....	39

L'analyse du sulfate de cuivre nous apprend qu'il contenait :

Acide sulfurique.....	40	{ Soufre.....	16
		{ Oxygène.....	24
Oxyde de cuivre.....	40	{ Oxygène.....	8
		{ Cuivre.....	32

L'analyse des sulfates de zinc et d'argent nous conduirait aux résultats suivants :

Acide sulfurique.....	40	{ Soufre.....	16
		{ Oxygène.....	24
Oxyde de zinc.....	41	{ Oxygène.....	8
		{ Zinc.....	33
Acide sulfurique.....	40	{ Soufre.....	16
		{ Oxygène.....	24
Oxyde d'argent.....	116	{ Oxygène.....	8
		{ Argent.....	108

Il suffit de jeter un regard sur les nombres précédents pour reconnaître que dans tous ces sulfates il existe un rapport constant entre l'oxygène de la base et celui de l'acide qui est de 1 à 3.

En décomposant pareillement les azotates de cuivre et de zinc par la potasse, on trouverait que l'azotate de potasse formé contient :

Azide azotique.....	54	{ Azote.....	14
		{ Oxygène.....	40
Potasse.....	47	{ Oxygène.....	8
		{ Potassium.....	39

L'azotate de cuivre renfermait :

Acide azotique.....	54	{ Azote.....	14
		{ Oxygène.....	40
Oxyde de cuivre.....	40	{ Oxygène.....	8
		{ Cuivre.....	32

L'azotate de zinc renfermait également :

Acide azotique.....	54	{ Azote.....	14
		{ Oxygène.....	40
Oxyde de zinc.....	41	{ Oxygène.....	8
		{ Zinc.....	33

Dans cette seconde classe de sels, le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide qui est constant pour tous est de 1 à 5.

L'examen des tableaux précédents conduit donc à cette conséquence que, dans les sels formés d'un oxacide et d'une oxybase binaires, l'oxygène de l'acide et celui de la base sont toujours entre eux dans un rapport simple.

Ainsi, toutes les fois qu'un acide peut former avec une base au moins un composé parfaitement neutre, il sera possible d'établir sans aucune difficulté la loi de neutralité de ce genre de sels. Il n'en est plus de même lorsque l'acide, en raison de ses faibles affinités, n'est pas susceptible de neutraliser les oxydes alcalins, les seuls avec lesquels il soit susceptible de former des combinaisons solubles, tels sont les acides carbonique, sulfureux, etc. Dans ce cas, on est obligé de se fonder sur des considérations particulières pour établir ce qu'on entend par sel neutre.

Cette définition présente des difficultés encore bien plus sérieuses à l'égard de certains acides même très-énergiques qu'on désigne sous le nom d'*acides polybasiques*.

L'acide phosphorique ordinaire permet d'en donner une idée parfaitement nette.

Verse-t-on un grand excès de cet acide dans une dissolution de soude, l'évaporation laisse déposer un sel dans lequel l'oxygène de l'acide est à celui de la base :: 5 : 1. Si l'on redissout ce sel dans l'eau, puis qu'on ajoute à la liqueur une quantité de soude égale à celle qu'il renferme, l'évaporation fournit un nouveau sel dans lequel l'oxygène de l'acide est à celui de la base :: 5 : 2. Enfin ajoutë-t-on à ce dernier un excès de soude, on obtient finalement un troisième phosphate cristallisé dans lequel l'oxygène de l'acide est à celui de la base :: 5 : 3.

Le premier de ces trois phosphates rougit le tournesol, les deux autres manifestent une réaction alcaline.

Il semblerait donc au premier abord que l'acide phosphorique soit susceptible de former avec la soude des sels à trois états de saturation. Or il découle des considérations que nous avons développées lorsque nous avons traité de l'acide phosphorique, que ces trois sels présentent la même constitution, le premier renfermant 1 équivalent de soude et 2 équivalents d'eau qui jouent le rôle de base, le second 2 équivalents de soude et 1 équivalent d'eau, et le troisième enfin renfermant 3 équivalents de soude.

Le rôle que l'eau joue dans les sels est fort remarquable et conduit tout naturellement à modifier nos idées relativement à la constitution des sels; la manière d'être du réactif coloré à l'égard des sels n'étant évidemment susceptible que de fournir des indications relatives.

§ 492. Si nous cherchons maintenant, par l'expérience, le poids des différentes bases nécessaires pour neutraliser, autant que possible, 40 d'acide sulfurique, nous trouverons qu'il faudra :

Chaux.....	29
Potasse.....	47
Soude.....	31
Baryte.....	76
Strontiane.....	52
Oxyde de plomb.....	112
Oxyde d'argent.....	160

Si nous cherchons maintenant les quantités d'acides divers con-

sidérés à l'état anhydre nécessaires pour neutraliser 28 de chaux, nous trouverons qu'il en faudra :

Acide sulfurique.....	40
Acide azotique.....	54
Acide sulfureux.....	32
Acide carbonique.....	22
Acide chlorique.....	75,5

Nous trouverons, en outre, que ces quantités d'acides sont celles qui conviennent à la neutralisation des quantités pondérales d'une des bases quelconques du premier tableau. D'où l'on déduit que :

Si P, P', P'', P''', P^{iv} , etc., représentent les poids d'une série de bases capables de neutraliser un poids p d'un certain acide ;

Si p, p', p'', p''', p^{iv} , etc., représentent le poids d'une série d'acides capables de neutraliser R , ils représenteront pareillement ceux qui sont capables de neutraliser P', P'', P''', P^{iv} , etc.

Il suit de là, naturellement, que si l'on mêle deux dissolutions salines parfaitement neutres, capables de se décomposer mutuellement, la liqueur sera complètement neutre après la décomposition ; tel est le résultat qu'on obtient en versant une dissolution de sulfate de soude dans une dissolution d'azotate de baryte. Les liqueurs neutres séparément, au papier de tournesol, donnent après leur mélange un produit parfaitement neutre.

§ 493: *Propriétés physiques.* — Tous les sels sont solides. Tous ceux qui sont solubles sont susceptibles de cristalliser.

Les sels s'offrent à nous sous différentes couleurs. Ils sont toujours incolores quand l'acide et la base sont dépourvus de couleur. Les bases incolores forment, avec les acides colorés, des sels qui le sont eux-mêmes. *Exemples* : chromates, ferrates, manganates.

Les bases colorées forment également des sels colorés avec les acides incolores. En général, les sels qu'une même base colorée forme avec divers acides incolores présentent tous la même coloration.

C'est ainsi que

- Les sels de protoxyde de fer sont.. vert-bleuâtre.
- de sesquioxyde de fer..... jaune-rougeâtre.
- de sesquioxyde de chrome.. vert d'herbe.

Les sels neutres de cobalt sont....	rose-violet.
— basiques de cobalt.....	bleu-violacé.
— neutres de cuivre.....	bleus.
— basiques de cuivre.....	bleus ou verts.
— de nickel.....	verts ou blanc-verdâtre.
— d'or.....	beau jaune d'or.
— de bioxyde de platine.....	jaune-orangé.

§ 494. La saveur des sels est plus ou moins marquée, suivant leur degré de solubilité. Ceux qui sont insolubles n'en possèdent aucune. En général les sels formés par une même base présentent toujours la même saveur:

Le tableau suivant nous permet de nous rendre compte de la saveur des différents sels:

Sels d'yttria.....	{	sucrés.
Sels de glucine.....		
Sels d'alumine.....	{	astringents.
Sels de magnésie.....		
Sels de chaux.....	{	amers.
Sels de strontiane.....		
Sels de baryte.....		
Sels de soude.....	{	salés.
Sels de potasse.....		
Sels de lithine.....		
Sels de plomb.....	{	saveur variable.
Sels de nickel.....		
Sels de cérium.....		
Sels autres que les précédents.....	{	sucrés, puis âcres styptiques.
Sels autres que les précédents.....	{	saveur très-désagréable, à laquelle on donne le nom de <i>saveur métallique</i> .

Tous les sels, sans exception, sont plus pesants que l'eau.

§ 495. *Action de la chaleur.* — La chaleur produit sur les sels des effets très-variés qu'on ne saurait guère exprimer d'une manière générale. Les phénomènes qui se produisent résultent tout à la fois de la nature de l'acide et de celle de la base. En général, les sels obtenus par un oxyde et un acide, formés directement l'un

et l'autre à une haute température, résistent à une température très-élevée. C'est ainsi que se comportent les borates, les phosphates, les silicates formés par les protoxydes des métaux des cinq premières sections.

Il faut toutefois excepter de cette conclusion les sels renfermant un acide qui, quoique formé directement, à une température élevée, jouit d'une très-grande volatilité; car, dans ce cas, la force d'expansion qui s'accroît continuellement à mesure que la chaleur augmente, finit par déterminer, à un certain moment, la désunion des éléments du sel. Telles sont les combinaisons de l'acide carbonique avec les bases.

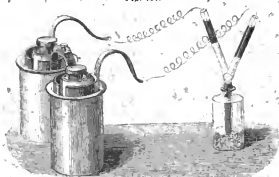
Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur un sel renfermant de l'eau de cristallisation, celui-ci fond d'ordinaire à une température peu élevée : phénomène qui est dû à la dissolution du sel anhydre dans l'eau qui l'accompagne et qu'on désigne par le nom de *fusion aqueuse*, dénomination fort impropre, puisque c'est une véritable dissolution de la matière et non un phénomène de fusion. En continuant d'échauffer le sel, l'eau se dégage graduellement et l'on n'obtient finalement qu'un produit entièrement anhydre, qui, dans beaucoup de circonstances, peut fondre à son tour. On donne à cette seconde fusion le nom de *fusion ignée*.

§ 496. *Action de la lumière*. — La lumière n'agit que sur quelques sels formés par les métaux des dernières sections.

§ 497. *Action de l'électricité*. — La pile décompose facilement les sels, surtout lorsqu'ils sont dissous dans l'eau. Si la pile est faible, elle opère simplement la séparation des éléments du sel, l'acide se rendant au pôle positif, tandis que la base va gagner le pôle négatif. Cette expérience peut se faire d'une manière très-simple et très-concluante (*fig. 134*) en introduisant dans un tube de verre présentant la forme d'un U une dissolution d'un sel neutre, de sulfate de soude par exemple, qu'on a préalablement coloré par de la teinture de violettes. Si l'on fait passer un courant voltaïque, même assez faible, à travers la dissolution, on la verra se colorer en vert au pôle négatif et prendre une couleur rouge au pôle positif. Or, ce sont précisément là les modifications de couleur que les bases et les acides apportent à la teinture bleue des violettes. Vient-on à supprimer le courant et à agiter le liquide contenu dans le tube, afin d'en mêler intimement toutes les

parties, on voit aussitôt la matière colorante reprendre sa couleur primitive.

Fig. 131.



Si la pile dont on a fait usage possède une énergie suffisante, les éléments du sel peuvent être en outre décomposés ; c'est ainsi que l'azotate d'argent donne, dans ces circonstances, de l'oxygène au pôle positif, tandis qu'au pôle négatif il se précipite de l'argent en même temps qu'il se dégage de l'azote. Les sels de potasse et de soude peuvent être eux-mêmes décomposés sous l'influence d'une forte pile, le potassium et le sodium étant mis à nu.

Il peut arriver quelquefois que le radical de l'acide et de la base s'unissent au moment où ils se rencontrent au pôle négatif, c'est ce qu'on observe avec le sulfate d'argent ; l'oxygène se dégage au pôle positif, tandis que le soufre et l'argent qui se rassemblent au pôle négatif s'unissent pour former un sulfure.

* § 498. *Action de l'eau sur les sels.* — Nous allons examiner successivement et d'une manière très-détaillée l'eau dans ses rapports avec les sels sous ses trois formes, savoir : à l'état liquide, à l'état solide et à l'état de fluide aériforme ou de vapeur.

* § 499. *Sels et eau liquide.* — La solubilité des sels dans l'eau présente des variations très-considérables : les uns sont presque complètement insolubles, les autres exigent quelques centaines de fois leur poids d'eau pour se dissoudre, d'autres enfin se dissolvent dans un poids de ce liquide moindre que le leur.

Deux causes peuvent influencer sur la solubilité des sels.

- 1°. Leur affinité pour l'eau ;
- 2°. Leur cohésion plus ou moins grande.

Elle est en raison directe de la première, et en raison inverse de la seconde.

Un sel, quoique ayant une moindre affinité pour l'eau qu'un autre sel, pourra s'y dissoudre néanmoins en plus grande proportion que ce dernier : il suffit pour cela que sa cohésion soit moins forte que celle de cet autre sel dans un assez grand rapport.

Or le sel qui se dissout en raison de sa faible cohésion ne contracte aucune combinaison avec l'eau, dès lors il ne doit pas modifier sensiblement les propriétés de ce liquide, et notamment l'une de celles qu'il est le plus facile de constater par l'expérience, je veux parler de son point d'ébullition ; tandis que celui qui se dissout en vertu de son affinité pour l'eau, contractant avec elle une véritable combinaison, doit élever, au contraire, son point d'ébullition, et cela d'autant plus, que son affinité sera plus grande.

Le tableau suivant, qu'on doit à M. Legrand, fait connaître la relation qui existe entre la proportion d'un sel dissous et la température d'ébullition de la dissolution saturée :

NOMS DES SELS.	PROPORTIONS DE SEL pour 100 parties d'eau.	TEMPÉRATURE d'ébullition
Chlorate de potasse.....	61,5	104,2
Chlorure de barium.....	60,1	104,4
Carbonate de soude.....	48,5	104,6
Chlorure de potassium.....	49,4	108,3
Chlorure de sodium.....	41,2	108,4
Chlorhydrate d'ammoniaque....	88,9	114,2
Azotate de potasse.....	335,1	115,9
Chlorure de strontium.....	117,5	117,8
Azotate de soude.....	224,8	121,0
Carbonate de potasse.....	205,0	135,0
Azotate de chaux.....	362,0	151,0
Chlorure de calcium.....	325,0	179,5

§ 500. Deux cas se présentent dans la solution d'un solide par un liquide :

1°. Ou l'affinité du liquide pour le solide surmonte la force de cohésion moléculaire ;

2°. Ou les molécules du solide éprouvent un changement de composition.

Dans la lutte qui s'établit entre la cohésion moléculaire et la force dissolvante, il n'y a pas de phénomène défini qui permette de distinguer un état d'équilibre entre les forces opposées qui agissent sur ce solide, tels que ceux qu'on observe dans la neutralisation d'un acide par un alcali. Dans la dissolution d'un solide par un liquide, à diverses températures, on peut observer, à proprement parler, autant d'états d'équilibre qu'on peut distinguer de dissolutions saturées à ces diverses températures. En général la solubilité ou l'affinité du liquide pour le solide s'accroît avec la température, et si dans quelques cas l'inverse se manifeste, ainsi qu'il arrive avec la chaux et plusieurs de ses combinaisons salines, il pourrait bien se faire que les précipités qui se forment n'aient pas la composition des sels primitifs : tel est le cas du sucrate de chaux de M. Peligot. Si sous une influence quelconque telle que le refroidissement ou l'évaporation, la force dissolvante vient à s'affaiblir, la cohésion reprenant le dessus, les molécules qui se séparent se trouvant placées dans des conditions convenables, elles pourront cristalliser.

Dans le second cas il arrive que les molécules dissoutes éprouvent un changement spécifique, soit qu'une portion du dissolvant se fixe dans la molécule, soit qu'il y ait dissociation d'une partie des atomes qui composent la molécule. Tel est le cas qui se présente lorsqu'on fait agir un dissolvant sur un composé dont les principes immédiats n'ont pas une grande affinité mutuelle. *Exemple* : azotate de bismuth.

§ 501. L'étude de la solubilité des sels dans les liquides et particulièrement dans l'eau présente un très-grand intérêt.

Il serait fort désirable, au point de vue des applications, qu'on connût la solubilité des sels les plus usuels pour les différents degrés de l'échelle thermométrique, celle-ci variant en effet et souvent d'une manière très-notable entre des limites de température qui sont assez restreintes. La solubilité des sels augmente en général avec la température. Cette règle souffre néanmoins quelques exceptions ; c'est ainsi qu'une dissolution de butyrate de

chaux saturée à 16 degrés se prend en masse quand on porte sa température à 100 degrés. Il en est de même d'un grand nombre de sels formés par cette base. Il est probable que, dans ces cas particuliers, les précipités qui se séparent, à l'instar du sucrate, ne présentent pas la composition des sels primitifs.

La détermination de la solubilité d'un sel à diverses températures peut s'obtenir à l'aide de deux méthodes fort simples que nous allons décrire successivement.

La première consiste à faire agir l'eau sur un excès du sel à dissoudre à la température à laquelle on veut opérer la détermination, en prolongeant toutefois assez l'expérience pour que le mélange acquière la température du milieu dans lequel plonge le vase qui le contient. Le liquide décanté renferme alors toute la quantité de sel qu'il peut prendre à cette température, c'est-à-dire qu'il en est saturé.

La seconde méthode consiste à saturer l'eau de la matière saline à une température supérieure à celle pour laquelle on veut déterminer la solubilité, puis à laisser refroidir la liqueur jusqu'à ce qu'on ait atteint cette température; qu'on a soin de maintenir constante pendant au moins un quart d'heure, en ayant soin de l'agiter de temps en temps. L'excès du sel se dépose alors par le refroidissement, et la dissolution ne renferme plus que la proportion qu'elle peut contenir à cette température. Si l'opération a été conduite avec soin, on obtient, par cette dernière méthode, des résultats identiques à ceux que fournit la précédente. Cependant elle peut présenter des inconvénients que n'offre pas la première et qu'il est important de signaler. En effet, lorsqu'un liquide étant saturé d'un sel à une température supérieure à celle du milieu environnant, on abandonne la dissolution à un refroidissement gradué, il arrive, dans un assez grand nombre de cas, qu'il ne se dépose pas de cristaux, bien que la solubilité du sel soit souvent beaucoup moindre à la température de ce milieu; mais vient-on à mettre le liquide en mouvement, alors dans la plupart des cas l'excès de sel se déposera, la liqueur ne retenant plus que la proportion qui sert à la saturer à cette température. Néanmoins, il peut arriver dans certains cas que l'agitation soit insuffisante; mais alors il suffit de toucher la surface de la liqueur avec une pointe ou d'y projeter quelques fragments d'un cristal identique au sel

dissons, pour opérer immédiatement la séparation de l'excès de ce dernier.

Le sulfate de soude nous offre un exemple frappant de ce curieux phénomène. Qu'on fasse une dissolution saturée de ce sel à 33 degrés, température à laquelle il présente le maximum de solubilité, puis qu'on recouvre la liqueur d'une couche mince d'une huile fixe ou d'une huile essentielle, le vase qui renferme la dissolution étant placé dans un endroit tranquille, il ne se séparera rien à la température ordinaire, bien que dans ces conditions une même quantité d'eau ne puisse retenir qu'une certaine fraction du sel dissous; mais amène-t-on une pointe de verre ou de métal au contact de la dissolution saline, on verra la cristallisation commencer aussitôt.

On peut encore opérer de la manière suivante : On introduit une dissolution de sulfate de soude saturée à 33 degrés dans un tube de verre étranglé, puis on porte la liqueur à l'ébullition afin de chasser l'air contenu dans le tube, et l'on ferme au chalumeau la pointe effilée, tout en maintenant l'ébullition du liquide. Le vide étant fait dans ce petit appareil, il ne se sépare pas la moindre trace de cristaux à la température ordinaire, alors même qu'on agite fortement le tube; mais vient-on à briser la pointe, on voit des cristaux se former à la surface du liquide qui bientôt se prend en masse.

M. Lœwel a constaté, dans une série de Mémoires fort intéressants, que le phénomène de la sursaturation pouvait se produire tout aussi bien au contact de l'air que dans le vide, pourvu que la dissolution saturée à chaud se refroidisse en présence d'un volume d'air peu considérable.

Si l'on introduit dans un ballon de verre une dissolution d'alun saturée à la température de l'ébullition, puis qu'on en ferme le col avec un bouchon de liège alors qu'elle est encore bouillante, il ne se dépose aucun cristal après le refroidissement, lors même qu'on secoue violemment le vase, et cependant on ne saurait admettre que le vide existe dans le ballon. Qu'on enlève maintenant le bouchon avec précaution, et l'on voit immédiatement un cristal se déposer à la surface de la liqueur. Ce cristal augmente rapidement de volume, et bientôt la dissolution est transformée complètement en une masse solide.

L'expérience suivante est encore plus concluante. Qu'on abandonne à elle-même une fiole contenant une dissolution de sulfate de soude saturée à l'ébullition, et qu'on se contente de la boucher en posant sur le goulot une petite capsule de verre ou de porcelaine retournée, la dissolution peut se maintenir pendant très-longtemps sans cristalliser lorsqu'elle est redescendue à la température ordinaire; mais vient-on à enlever, même doucement, la capsule en évitant de produire la moindre agitation, on voit, dans un espace de temps assez court, la liqueur se prendre en masse.

L'influence d'une baguette de verre fraîchement coupée détermine également d'une manière instantanée la formation de cristaux qui se groupent autour de la baguette et se propagent ensuite dans toute la masse. La baguette chauffée dans l'air, puis refroidie dans l'air intérieur de la fiole et en contact avec la dissolution sursaturée, ne détermine plus la cristallisation lorsqu'on la place dans le liquide froid. Cependant cette même dissolution, touchée ensuite avec une autre baguette de verre fraîchement coupée, se prend tout entière en cristaux.

Un courant d'air ordinaire qu'on fait passer sur un tampon d'amiant, ne fait pas cristalliser une dissolution sursaturée de sulfate de soude qu'il traverse; enlève-t-on le tampon, le courant gazeux détermine une cristallisation immédiate.

Ces expériences, quoique d'une exécution facile, sont très-capricieuses dans leurs résultats et ne réussissent pas toujours, lors même qu'on se place dans des conditions en apparence identiques. M. Löwel pense que les phénomènes précédents tiennent à ce que les dissolutions sursaturées ne renferment pas les mêmes sels que ceux avec lesquels elles ont été faites, et que si en se figeant elles reproduisent le sel primitif, il faut l'attribuer à ce que les sels ainsi modifiés dans la liqueur subissent une transformation en vertu d'une action de contact exercée par des agents qui sont inertes par eux-mêmes.

§ 502. Quoi qu'il en soit, quelque méthode qu'on ait employée, pourvu qu'on apporte dans l'opération les précautions indiquées, on déterminera la solubilité d'un sel pour une température donnée en introduisant un poids donné de la dissolution saturée dans un petit ballon de verre qu'on chauffe au moyen de quelques char-

bons (fig. 135), en ayant soin d'incliner le col sous un angle d'envi-

Fig. 135.



ron 45 degrés, afin d'éviter les pertes de sel qui pourraient résulter d'une projection si le col était maintenu droit. On évapore ainsi jusqu'à siccité complète, et pour enlever les dernières traces de vapeur aqueuse on injecte, à la fin de l'opération, de l'air sec dans le ballon à l'aide d'un tube de verre qu'on adapte par l'intermédiaire d'un caoutchouc à l'extrémité de la buse d'un soufflet.

Si l'on représente par P le poids de la dissolution employée et par Q le poids du sel anhydre obtenu comme résidu, $P - Q$ représentera le poids de l'eau nécessaire pour produire cette dissolution. Un poids $P - Q$ d'eau sera donc capable de dissoudre un poids Q de sel anhydre. On trouvera, par suite, la quantité de sel anhydre dissoute par un poids 1 d'eau au moyen de la proportion

$$P - Q : Q :: 1 : x, \quad x = \frac{Q}{P - Q}.$$

Par conséquent, 100 parties d'eau dissoudront

$$100 \times \frac{Q}{P - Q} \text{ de sel anhydre.}$$

Supposons, ce qui est le cas le plus ordinaire, que le sel sur lequel on opère renferme de l'eau de cristallisation, on déterminera sa

solubilité pour la température précédente en raisonnant ainsi qu'il suit : Soit p la quantité d'eau que prend un poids Q de sel anhydre pour se transformer en sel hydraté. $Q + p$ sera donc le poids de sel hydraté renfermé dans le poids P de la dissolution employée.

La quantité d'eau capable de dissoudre le poids $Q + p$ de sel hydraté sera donc $P - (Q + p)$. Par suite, pour la température indiquée, 100 parties d'eau dissoudront pour se saturer

$$100 \times \frac{Q + p}{P - (Q + p)}$$

On opérant ainsi que nous venons de l'indiquer, on peut donc construire des tables renfermant les nombres qui représentent la solubilité des divers sels usuels pour des températures espacées de 5 en 5 degrés depuis la température de 0 degré jusqu'à la température à laquelle bout la dissolution saturée sous la pression de l'atmosphère. A l'aide de formules d'interpolation on pourra facilement connaître la solubilité du sel pour des températures intermédiaires. Ces solubilités peuvent s'exprimer d'une manière très-commode à l'aide de courbes (*fig. 136, Pl. V*) qu'on construit en comptant les températures sur la ligne des abscisses et portant sur les ordonnées correspondantes des longueurs proportionnelles aux quantités de sel dissoutes pour le même poids d'eau.

§ 503. Au lieu d'employer l'évaporation pour déterminer la quantité de sel anhydre ou hydraté dissous dans un poids donné d'eau, on peut, dans beaucoup de circonstances, avoir recours à l'intervention des réactifs en faisant naître une combinaison insoluble. C'est ainsi qu'on pourra rigoureusement évaluer la proportion de sulfate de soude contenue dans une liqueur en y versant un excès d'une dissolution de chlorure de barium ou d'azotate de baryte. Le sulfate de baryte lavé, puis séché, permet d'après son poids de déduire celui du sulfate de soude. Tout sulfate soluble peut être dosé de la même manière. Veut-on reconnaître la proportion d'un chlorure dissous dans un poids connu d'eau, l'insolubilité du chlorure d'argent permettra de faire cette évaluation avec une très-grande exactitude.

Ce mode de détermination, basé sur la formation d'une combinaison insoluble, peut même seul être employé lorsque la substance dissoute se décompose en présence de l'eau sous l'influence

de la chaleur. Tel est le cas des chlorures de magnésium, d'aluminium et de fer.

§ 504. Si maintenant nous soumettons à l'évaporation une liqueur contenant un mélange de deux ou de plusieurs sels, nous pourrons, à l'inspection des courbes précédemment construites, déterminer les conditions dans lesquelles nous devrons nous placer pour en opérer la séparation successive ou pour donner, par double décomposition, naissance à de nouveaux produits. Des exemples convenablement choisis nous feront mieux comprendre.

Si l'on évapore une liqueur renfermant à peu près parties égales de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie à une température supérieure à 20 degrés, la solubilité du premier de ces sels étant moindre que celle du second à partir de cette température, il s'ensuit qu'il devra se déposer tout d'abord et que l'autre ne devra se séparer de la liqueur que lorsqu'elle aura acquis un certain degré de concentration. L'évaporation se fait-elle au contraire à une température plus basse, c'est l'inverse qui se présentera. Mais il y a plus: vient-on à refroidir jusqu'à 0 degré et même au-dessous, on verra se produire une double décomposition sous l'influence de cette basse température, le sulfate de soude qui peut naître de l'échange des acides et des bases mis en présence étant le composé le plus insoluble qui puisse se former dans ces circonstances.

On remarque fréquemment que l'eau saturée d'un sel devient susceptible de dissoudre un nouveau sel. C'est ainsi que de l'eau saturée de salpêtre dissout une quantité notable de sel marin, et pourrait également dissoudre un troisième sel, à la condition toutefois que ces produits, par leur action mutuelle, ne produisent pas de composés insolubles. De plus, la dissolution saturée primitive peut dissoudre une nouvelle quantité de ce sel lorsqu'elle en a dissous un second.

On peut donner de ces faits, qui semblent bizarres au premier abord, une explication fort simple. En effet, lorsque deux substances composées d'éléments différents se trouvent en présence dans un même dissolvant, ils les échangent de manière à former quatre sels. Telle est la réaction qui se produit dans le contact du salpêtre et du sel marin: une certaine proportion de ces sels se décomposant en formant de l'azotate de soude et du chlorure de

potassium, d'où il suit que la proportion relative du premier sel a diminué dans le liquide; dès lors une nouvelle dissolution de ce sel devient possible, le dissolvant n'en étant plus saturé. Et ce qui prouve que telle est bien la cause à laquelle il faut rapporter le phénomène, c'est que si l'on remplace le chlorure de sodium dans l'expérience précédente par le chlorure de potassium, on voit une certaine portion du salpêtre se séparer, ce qui prouve que les deux sels ne s'étant pas réciproquement décomposés, parce qu'ils ont un élément commun, le salpêtre a dû se séparer en partie, sa solubilité dans l'eau chargée de chlorure de potassium étant moindre que dans l'eau pure. Ces considérations sont fort importantes au point de vue des applications industrielles.

§ 505. Lorsqu'un sel se dissout dans l'eau, et ce que nous disons du sel s'applique à tout corps solide, on observe tantôt un abaissement, tantôt une élévation de température. Rien n'est plus facile que de rendre compte de ce phénomène. Si le sel est anhydre et qu'il soit doué d'une certaine affinité pour l'eau, qu'il présente une tendance plus ou moins grande à s'unir à ce liquide, il y aura, par le fait de la combinaison chimique, dégagement de chaleur. Si le sel mis en présence de l'eau renferme toute la quantité de ce liquide qu'il peut prendre en cristallisant dans les circonstances où s'accomplit l'expérience, le changement d'état du corps, la désagrégation de ses particules amènera nécessairement un abaissement de température. Il en sera de même de tout sel anhydre qui se séparera du dissolvant sans fixer d'eau de cristallisation. Ainsi la combinaison du sel avec l'eau développe de la chaleur, la dissolution pure et simple du sel produit un abaissement de température; on comprend dès lors que si l'on dissout un sel anhydre capable de fixer de l'eau de cristallisation, on pourra constater soit une élévation, soit un abaissement de température, suivant que l'action chimique prédominera sur le phénomène physique ou suivant que l'inverse aura lieu.

On utilise souvent cette absorption de chaleur produite par la dissolution de certains sels pour obtenir ce qu'on appelle des *mélanges frigorifiques*.

Le tableau suivant fait connaître les abaissements de température produits par la dissolution d'un ou plusieurs sels dans un poids déterminé d'eau :

Mélanges.		Abaissement de température.
Chlorure de sodium.....	1 partie	de 0 à $-1^{\circ},9$
Eau.....	4 parties	
Chlorure de potassium.....	1 partie	de 0 à $-11^{\circ},4$
Eau.....	4 parties	
Sel ammoniac.....	5 parties	de $+10$ à $-12^{\circ},22$
Azotate de potasse.....	5 parties	
Eau.....	16 parties	
Azotate d'ammoniaque.....	1 partie	de $+10$ à $-13^{\circ},88$
Carbonate de soude hydraté...	1 partie	
Eau.....	1 partie	

Si l'on rend la dissolution plus rapide en ajoutant à l'eau certaines substances qui tendent à la faciliter, on détermine un abaissement de température beaucoup plus considérable. C'est ainsi qu'en dissolvant des cristaux de sulfate de soude hydraté dans de l'eau chargée d'acide chlorhydrique au lieu d'employer de l'eau pure, on peut obtenir un abaissement de 25 à 30 degrés au-dessous de la température ambiante. On met à profit cette dernière propriété dans l'appareil, connu sous le nom de *glacière des familles*, qui permet de se procurer en été de la glace d'une manière économique.

Les proportions qui conviennent le mieux sont, en poids,

6 parties de sulfate de soude cristallisé,
5 parties d'acide chlorhydrique du commerce.

Avec 6 kilogrammes de sulfate de soude et 5 kilogrammes d'acide chlorhydrique, on obtient, dans l'espace d'une heure environ, 6 kilogrammes de glace et de l'eau très-froide qui peut être utilisée pour rafraîchir des boissons.

L'appareil se compose d'un cylindre creux qui reçoit le mélange réfrigérant et qui se trouve lui-même entouré d'une capacité cylindrique creuse, dans laquelle on introduit l'eau qui doit se convertir en glace. Dans le mélange réfrigérant plonge un cylindre muni de saillies convenables qui permet de l'agiter et de renouveler les surfaces de contact. Pour empêcher le réchauffement par l'air extérieur, on entoure l'appareil d'une substance peu conductrice, telle que de l'étoupe ou du coton cardé.

§ 506. *Sels et eau solide.* — Si l'on remplace l'eau liquidé par de l'eau sous forme solide, c'est-à-dire à l'état de glace ou mieux de neige, parce qu'elle se présente dans un plus grand état de division, le froid produit est beaucoup plus intense.

Celui-ci est d'autant plus considérable, que la dissolution est plus prompte et que la quantité de matière dissoute est plus grande. On doit en outre, lorsqu'on veut obtenir l'abaissement de température maximum pour un sel donné, l'employer relativement à l'eau solide dans des proportions telles, que les matières fondent entièrement.

Le tableau suivant fait connaître les abaissements de température produits par quelques-uns de ces mélanges :

Neige.....	1 partie	} de 0° à — 17,7
Sel marin.....	1 partie	
Neige.....	2 parties	} de — 17°, 7 à — 20,6
Sel marin.....	1 partie	
Neige.....	2 parties	} de 0° à — 45
Chlorure de calcium cristallisé.....	3 parties	

Avec de la glace et une dissolution concentrée de chlorure de calcium refroidie à 0 degré, on peut faire descendre le thermomètre jusqu'à — 30 degrés.

§ 507. *Sels et eau à l'état de vapeur.* — Lorsqu'on abandonne un sel au contact de l'atmosphère, on reconnaît que tantôt il absorbe la vapeur d'eau qu'elle renferme, se dissolvant graduellement dans l'eau qu'il a condensée; que tantôt, au contraire, il perd sa transparence, et finit par se recouvrir d'une matière blanche d'apparence farineuse.

Les premiers sont désignés sous le nom de sels *déliquescents*; on donne aux seconds le nom de sels *efflorescents*.

Si l'on pèse un sel appartenant à la première catégorie au moment où on le met en expérience, et qu'au bout d'un certain temps on le pèse de nouveau, la balance fait connaître une augmentation de poids fort notable. Cet instrument accuse, au contraire, une perte de poids très-appreciable dans les sels de la seconde catégorie, perte d'autant plus grande, qu'ils ont été exposés plus longtemps au contact de l'air.

Le carbonate neutre de potasse et le sulfate de soude permet-

tent de mettre en évidence ces deux propriétés de la manière la plus nette.

Les sels déliquescents sont donc des composés doués d'une affinité pour l'eau suffisamment grande pour qu'ils soient susceptibles d'en dépouiller l'atmosphère, et de former en fin de compte avec cette eau des dissolutions saturées. Les chimistes mettent à profit cette propriété des sels déliquescents pour dessécher les gaz, et vous devez vous rappeler que bien souvent nous avons fait passer ces corps, à mesure de leur production, à travers une colonne de chlorure de calcium pour les dépouiller de leur humidité.

Les sels efflorescents, au contraire, sont des corps doués d'une affinité si faible pour l'eau, que, placés dans une atmosphère indéfinie, ils lui abandonnent, soit en partie, soit en totalité, l'eau qu'ils ont prise en cristallisant. De là, désagrégation de la matière saline, et, par suite, dépôt de cette substance farineuse à la surface des cristaux.

On comprendra sans peine que la *déliquescence* et l'*efflorescence* ne sont que des propriétés relatives, et qu'il n'y a pas plus de substance qui puisse être déliquescente dans une atmosphère parfaitement sèche, que de substance efflorescente dans un air complètement saturé de vapeur d'eau.

§ 508. L'eau se rencontre dans les sels sous trois formes parfaitement distinctes :

- 1°. A l'état d'eau d'interposition ;
- 2°. A l'état d'eau de cristallisation ;
- 3°. A l'état d'eau de constitution.

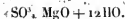
Dans le premier cas, l'eau se trouve interposée simplement entre les lamelles qui se sont superposées dans l'acte de la cristallisation ; cette eau ne présente alors aucun rapport constant de composition avec le sel dans lequel elle ne se trouve qu'à l'état de simple mélange.

Dans le second cas, l'eau forme avec le sel de véritables combinaisons définies dont la composition peut varier dans des limites très-étendues, suivant la température à laquelle le sel s'est séparé de sa dissolution. C'est ainsi que le sulfate de magnésie, qui cristallise à la température ordinaire, présente la composition



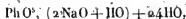
tandis que celui qui se sépare d'une dissolution refroidie au-dessous

de zéro à pour formule



Néanmoins cette eau, bien que suivant la loi des combinaisons à proportions définies, ne paraît jouer aucun rôle essentiel dans la constitution du sel, et ce qui le prouve, c'est que si l'on élimine cette eau d'une manière complète, soit par l'action du vide, soit à l'aide de la chaleur, le sel mis en présence de l'eau reprend la quantité de ce liquide avec lequel il est susceptible de se combiner pour une température déterminée, constituant un produit parfaitement identique à ce qu'il était primitivement avant qu'on en eût opéré la déshydratation.

Dans le troisième cas, au contraire, l'eau joue un rôle essentiel dans la constitution du corps. L'enlève-t-on, on modifie complètement sa nature, résultat qu'on peut mettre en évidence de la manière la plus nette, en soumettant à l'action de la chaleur le phosphate de soude ordinaire. La composition de ce sel est, en effet, représentée par la formule



Le prive-t-on de 24 équivalents d'eau, sa constitution ne se trouve aucunement altérée; le sel restant, étant mis en présence de l'eau, s'y redissout de nouveau pour reproduire la substance précédente douée de toutes les propriétés qu'elle possédait avant la calcination.

Élève-t-on au contraire assez la température pour déterminer le départ de ce 25^e équivalent d'eau, le sel éprouve une décomposition profonde; le redissout-on en effet, il donne par l'évaporation un produit tout différent, ainsi que nous l'avons démontré, § 147, auquel l'analyse assigne la formule



Ainsi, l'eau se rencontre-t-elle dans un sel à l'état d'eau de cristallisation; on peut l'expulser sans modifier sa nature; y entre-t-elle à l'état d'eau de constitution, son départ amène dans le sel une modification profonde et durable.

§ 509. L'eau tend à décomposer les sels qui, sont formés, soit d'un acide soluble et d'une base insoluble, soit d'un acide insoluble

et d'une base soluble, toutes les fois que l'affinité réciproque des principes constituants du sel sera très-faible. On conçoit en outre que la température à laquelle s'accomplira l'action du dissolvant et sa proportion relativement au sel, exerceront une influence considérable sur le résultat.

Verse-t-on une petite quantité d'eau dans une dissolution concentrée d'azotate de bismuth, aucun phénomène apparent ne se manifeste; augmente-t-on la proportion d'eau, la liqueur se troublera par suite de la séparation du sel en un composé basique qui se précipite et en acide libre qui reste dissous. Ajoute-t-on une plus grande quantité d'eau, le dépôt augmente jusqu'à une certaine limite, à partir de laquelle il décroît, et si la quantité de liquide ajouté est suffisante, on obtiendra finalement une liqueur parfaitement limpide qu'on peut considérer comme une dissolution du sel basique dans de l'eau chargée d'acide azotique.

Une dissolution concentrée de stannate ou d'antimoniate de potasse va nous offrir à son tour des résultats semblables. L'addition de l'eau en proportion convenable déterminera la décomposition du sel en raison de l'insolubilité de l'acide et de la solubilité de la base, et surtout en raison de la faible affinité mutuelle des deux principes qui constituent le sel.

On voit comment l'insolubilité d'un des principes constituants d'un sel dans un liquide capable de dissoudre l'autre principe peut devenir une cause de la décomposition de ce sel.

La décomposition d'un sel par un liquide peut être due, soit à la faible affinité mutuelle des deux principes immédiats qui le constituent relativement à l'affinité du dissolvant qui est généralement peu énergique, soit à l'énergie de l'affinité du dissolvant pour un des deux principes du sel, ces principes pouvant être d'ailleurs unis en vertu d'une assez puissante affinité.

Une faible quantité d'eau n'altère pas le stéarate neutre de potasse, 100 parties d'eau froide le réduisent en potasse qui se dissout et en bistéarate qui se dépose. L'affinité de l'eau pour la potasse sépare la moitié de cette base, l'affinité de l'acide stéarique retient l'autre moitié. L'éther, dissolvant mieux l'acide stéarique que la potasse, produit un phénomène inverse; le fait-on agir, en effet, sur le bistéarate de potasse, il le décompose en acide stéarique qui se dissout en régénérant du stéarate neutre. D'où il suit

que par l'action successive de ces deux dissolvants on pourrait arriver à résoudre le stéarate primitif en ses deux principes constituants.

Enfin l'alcool, dissolvant également bien et la potasse et l'acide gras, dissout intégralement le stéarate neutre et le bistéarate, sans produire la moindre décomposition.

§ 510. Il est souvent très-intéressant de déterminer la quantité d'eau que peut perdre un sel à diverses températures. On arrive facilement à ce résultat en faisant usage d'un petit appareil connu sous le nom d'*étuve de Gay-Lussac* (fig. 137). Cette étuve se com-

Fig. 137.



pose d'une caisse en cuivre à double enveloppe munie d'une porte latérale. On introduit dans cette double enveloppe une huile fixe dont on peut élever la température jusqu'à 300 degrés. Cette température peut être évaluée facilement au moyen d'un thermomètre qu'on engage dans la tubulure située à la partie supérieure et dont le réservoir plonge dans l'huile fixe. L'étuve repose sur un petit fourneau qu'on alimente soit à l'aide de quelques charbons, soit au moyen d'une lampe à gaz.

On commence par tarer une capsule dans laquelle on dispose un poids rigoureusement déterminé de matière, puis on l'introduit dans l'étuve, dont on a soin de tenir la porte exactement fermée. Dès qu'on a atteint la température à laquelle on veut faire l'expérience, on retire des charbons, puis on en rajoute successivement de façon à maintenir sensiblement la température à ce terme pendant toute la durée de l'expérience. D'heure en heure on pèse la capsule, et l'on répète cette expérience jusqu'à ce que deux pesées

successives donnent exactement le même résultat. On parvient à déterminer ainsi la perte de poids qu'un sel peut éprouver pour une température donnée. Mais ce mode d'expérimentation n'est pas susceptible d'une bien grande exactitude, la température de l'air de l'étuve n'étant pas évidemment la même que celle du bain.

On arriverait à des déterminations plus précises en introduisant la matière saline dans un tube en U, plongeant dans un bain d'huile, à travers lequel on ferait passer un courant d'air sec.

LOIS DE BERTHOLLET.

§ 511. On donne le nom de lois de Berthollet à l'ensemble des réactions qui se produisent, soit dans le contact des acides et des bases avec les sels, soit dans l'action réciproque des sels entre eux. Nous allons analyser avec le plus grand soin ces phénomènes observés et décrits avec tant d'habileté par l'illustre auteur de la *Statique chimique*, car on peut dire que la chimie tout entière repose sur leur connaissance approfondie.

ACTION DES ACIDES SUR LES SELS.

§ 512. Il peut ici se présenter deux cas : ou l'acide est identique à celui que renferme le sel, ou bien il est de nature différente. Dans le premier cas, il pourra se faire :

1°. Qu'il ne se produise aucune action : tel est le cas du sulfate de baryte et de l'acide sulfurique étendu ;

2°. Que la dissolution du sel se trouve facilitée : tel est le résultat que nous présente l'azotate de potasse, qui se dissout plus facilement dans l'eau chargée d'acide azotique que dans l'eau pure ;

3°. Que l'acide s'ajoute en formant une combinaison définie. *Exemples* : acide sulfurique et sulfate neutre de potasse, acide carbonique et carbonate neutre de potasse. Dans le premier cas, il se produit un bisulfate ; dans le second, un bicarbonate de potasse.

§ 513. Si l'acide qui réagit sur le sel est différent de celui qui entre dans sa constitution, il y aura décomposition dans les diverses circonstances que nous allons successivement passer en revue.

1°. Il y aura décomposition lorsque l'acide versé dans la disso-

lution du sel pourra former avec la base de ce sel une combinaison insoluble.

Tel est le résultat qu'on obtient lorsqu'on verse de l'acide sulfurique dans une dissolution d'azotate de baryte; il se précipite immédiatement une poudre blanche qui n'est autre chose que du sulfate de baryte, et l'acide azotique mis en liberté reste tout entier dans la liqueur. Si l'on ajoute l'acide sulfurique avec précaution, on pourra précipiter la totalité de la baryte, et la dissolution ne renfermera que de l'acide azotique pur.

Il en sera de même si l'on verse de l'acide sulfurique dans une dissolution d'azotate de plomb, de l'acide oxalique dans une dissolution d'azotate de chaux, de l'acide chlorhydrique dans une dissolution d'azotate d'argent.

Si l'acide ajouté forme avec la base du sel dissons une combinaison qui puisse rester tout entière dissoute dans l'eau qui renferme ce sel, il semble impossible de pouvoir dire à priori s'il s'est produit une décomposition. Dans l'opinion de Berthollet, qu'il se sépare ou non une substance insoluble, il y aurait toujours décomposition, l'acide ajouté partageant avec celui de la combinaison l'action qu'il exerçait sur la base à laquelle il était uni pour produire la saturation en raison des masses employées.

Dans tous les cas, si le sel qui peut prendre naissance est moins soluble que le premier, il suffira d'évaporer la liqueur pour qu'il puisse se séparer lorsque la liqueur aura atteint un certain degré de concentration. Tel est le résultat que fournit l'acide sulfurique avec l'azotate de potasse. Si les liqueurs sont suffisamment étendues, rien ne se sépare; vient-on à concentrer la dissolution au moyen de la chaleur, on verra bientôt le sulfate de potasse se déposer sous forme de cristaux, tandis que l'acide azotique demeurera tout entier dissous.

Mais si l'un des deux acides est beaucoup plus puissant que l'autre, si l'on met, par exemple, en présence de la chaux un mélange d'acides phosphorique et acétique, il est probable que dans ce cas l'acide fort s'unit à la base, et que le sel formé se dissout dans l'acide faible.

Si l'on met en présence de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique et de la chaux, les deux acides se partagent la base; tel est le résultat qu'on observe lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique

au phosphate basique de chaux : il y a dans ce cas formation de sulfate peu soluble et de phosphate acide qui se dissout au contraire très-facilement. Si l'acide sulfurique intervient en très-grand excès, la décomposition pourra être complète, surtout si l'on remplace l'eau pure par de l'eau alcoolisée, dans laquelle le sulfate de chaux est encore beaucoup moins soluble.

Les hydracides produisent des réactions entièrement analogues. Verse-t-on en effet de l'acide chlorhydrique dans une dissolution d'azotate d'argent, il se forme immédiatement un précipité blanc très-volumineux, présentant l'aspect du lait caillé; c'est du chlorure d'argent, tandis que l'acide azotique devient libre.

Fait-on agir maintenant de l'acide chlorhydrique sur une dissolution étendue d'azotate de potasse, il ne se sépare rien; mais vient-on à évaporer la liqueur en l'échauffant, le chlorure de potassium, n'étant pas beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, se sépare à une certaine époque de la concentration; abaisse-t-on au contraire la température, l'azotate de potasse, très-peu soluble à une température voisine de zéro, se reformera tout entier.

2°. *Il y aura décomposition toutes les fois que l'acide existant dans le sel est insoluble.*

Tel est le phénomène qu'on observe lorsqu'on verse les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, etc., dans une dissolution de silicate de potasse ou de soude, ou dans une dissolution concentrée de borax. Ainsi, toutes les fois que l'acide contenu dans le sel ne peut demeurer dissous dans l'eau que renferme la dissolution, il y a décomposition manifeste et immédiate. En serait-il de même si l'acide du sel pouvait demeurer dissous? C'est ce qu'on ne saurait dire dans la plupart des cas; néanmoins il est des circonstances particulières dans lesquelles l'expérience permet de prononcer de la manière la plus nette.

Que l'on verse, par exemple, dans une dissolution étendue de borax une quantité d'acide sulfurique insuffisante pour saturer la soude qui renferme le sel, il ne se passe aucun phénomène apparent; la proportion d'eau que contient la liqueur étant bien supérieure à celle qui serait nécessaire pour maintenir en dissolution l'acide borique qui pourrait se séparer. Il semble donc, au premier abord, qu'on ne puisse rien conclure de cette expérience; mais si l'on ajoute à la liqueur de la teinture de tournesol, la couleur que

va prendre ce réactif nous permettra de nous rendre un compte exact des réactions qui se sont produites. En effet, supposons que l'acide sulfurique n'ait point agi, que le borax soit resté parfaitement intact, cette teinture devra prendre la couleur caractéristique rouge pelure d'oignon; si la décomposition s'est produite au contraire, s'il s'est séparé une quantité d'acide borique équivalente à la proportion d'acide sulfurique employé, la couleur du tournesol devra passer au rouge vineux: or tel est précisément le résultat que nous donne l'expérience.

Le résultat que nous venons de citer n'est pas un fait isolé; toutes les fois qu'on met en présence d'un sel un acide plus énergique que celui qui fait partie du sel, il se produit toujours une décomposition partielle lors même que la liqueur au sein de laquelle s'accomplit la réaction renferme plus d'eau qu'il n'en faudrait pour maintenir en dissolution l'acide qui se sépare.

3°. *Il y aura décomposition toutes les fois que l'acide qu'on fait intervenir est plus fixe que celui du sel.*

Qu'on verse un acide quelconque, sulfurique, azotique, chlorhydrique, etc., sur un carbonate: à peine le contact a-t-il lieu, qu'il se manifeste une vive effervescence due au dégagement de l'acide carbonique. C'est précisément en nous fondant sur cette expérience, § 333, que nous nous sommes procuré ce gaz d'une manière facile.

L'acide chlorhydrique, corps gazeux à la température ordinaire, mais susceptible de former avec l'eau une combinaison définie, bouillant à la température de 116 degrés, décompose avec la plus grande facilité les carbonates, l'acide carbonique étant incapable de former une combinaison semblable.

Fait-on réagir maintenant l'acide azotique du commerce, l'hydrate à 4 équivalents d'eau $AzO^5 4H_2O$ qui bout à 123 degrés, par une raison toute semblable il décomposera les chlorures en mettant l'acide chlorhydrique en liberté.

L'acide sulfurique bouillant à 325 degrés, on comprend qu'à son tour il décomposera les azotates, avec la plus grande facilité, chassant l'acide azotique auquel il se substitue; c'est en mettant à profit cette réaction, § 415, que nous nous sommes procuré l'acide azotique.

L'acide phosphorique ne se réduisant en vapeur qu'à la tempé-

rature du rouge vil; on conçoit qu'il devra décomposer à son tour les sulfates, et c'est précisément ce que l'expérience confirme.

Enfin, l'acide borique et surtout l'acide silicique n'étant susceptibles d'être volatilisés qu'à des températures très-élevées, il en résulte qu'ils seront susceptibles d'opérer la décomposition des sulfates et même des phosphates sous l'influence d'une chaleur très-intense.

On voit par ces différents exemples qu'il suffit de faire varier les circonstances pour obtenir des résultats complètement inverses; ainsi, tandis que tout à l'heure l'acide sulfurique opérait à froid la décomposition du silicate de potasse, en raison de l'insolubilité de la silice, nous voyons maintenant l'acide silicique produire la décomposition du sulfate de cette base sous l'influence d'une très-haute température, en raison de la volatilité de l'acide sulfurique. C'est donc surtout des circonstances que dépendent les réactions chimiques, et il serait impossible de dire absolument que telle substance devra réagir de telle façon à l'égard d'une autre, si l'on ne tient compte des circonstances dans lesquelles le contact a lieu.

Le milieu liquide au sein duquel s'accomplissent ces réactions exerce également sur elles une influence considérable, et souvent il arrive qu'en changeant sa nature on produit des décompositions inverses. Un exemple bien simple va nous permettre de nous faire comprendre d'une manière fort nette. Qu'on verse de l'acide acétique dans une dissolution concentrée de carbonate de potasse, on voit se manifester aussitôt une effervescence des plus vives, et si l'on a soin d'employer l'acide en quantité convenable, l'acide carbonique se trouve totalement expulsé. Évaporons à sec l'acétate de potasse formé, dissolvons-le dans l'alcool absolu, puis dirigeons à travers cette dissolution l'acide carbonique de l'expérience précédente, nous verrons apparaître un dépôt dont la proportion augmentera graduellement, et nous finirons par reproduire le carbonate de potasse et l'acide acétique, mis primitivement en présence.

4^e. *Lorsqu'on met en présence d'un sel un acide dont le point d'ébullition diffère peu de celui de l'acide du sel, si tous deux sont également solubles ou insolubles, et si de plus leurs affinités respectives pour la base du sel diffèrent peu, la décomposition n'aura lieu qu'autant qu'on emploiera cet acide en grand excès par rapport à l'autre.*

Qu'on fasse passer un courant d'acide sulfhydrique à travers la dissolution d'un carbonate alcalin, il se produira une décomposition partielle, si l'on continue pendant longtemps le dégagement gazeux; fait-on intervenir une quantité de gaz sulfhydrique de beaucoup supérieure à celle qui serait nécessaire pour la saturation de la base du sel, la décomposition sera complète, et tout l'acide carbonique sera chassé. Si nous agissons maintenant d'une manière inverse, que nous fassions passer un grand excès d'acide carbonique à travers une dissolution d'un sulfure alcalin, de potassium ou de sodium par exemple, de l'acide sulfhydrique se dégagera graduellement, et nous finirons par convertir la totalité du sulfure en carbonate. De même, lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique à travers une dissolution d'hydrate de potasse, on change la base alcaline en carbonate, tandis que d'autre part un courant de vapeur d'eau change le carbonate de potasse en hydrate à la température du rouge vif.

Nous pourrions citer d'autres exemples fort nombreux analogues aux précédents qui démontreraient tous de la manière la plus nette l'influence considérable qu'exerce la masse dans les réactions chimiques.

ACTION DES BASES SUR LES SELS.

§ 514. L'action des bases sur les sels est entièrement analogue à celle des acides, et nous n'aurons en quelque sorte qu'à répéter ce que nous avons dit précédemment.

Ici, comme avec les acides, il se présente deux cas : ou la base est de même nature que celle qui entre dans la constitution du sel, où elle est de nature différente.

Dans le premier cas, où l'action est nulle, c'est ce qui arrive lorsqu'on ajoute de la potasse ou de la soude aux carbonates neutres, aux sulfates, aux azotates formés par ces bases; ou bien il y a combinaison et formation de nouveaux produits : tel est le résultat qu'on observe lorsqu'on met la potasse en présence du bicarbonate ou du bisulfate de cette base. Si la base est de nature différente de celle qui existe dans le sel, il y aura décomposition.

1°. *Lorsque la base ajoutée sera susceptible de former avec l'acide du sel une combinaison insoluble.*

Que l'on verse de la baryte dans une dissolution de sulfate de

potasse ou de soude, il se produit immédiatement un précipité de sulfate de baryte, tandis que l'eau dans laquelle le sel primitif était dissous retient maintenant en dissolution de la potasse ou de la soude caustique. Un phénomène semblable se produira si l'on verse de l'eau de chaux dans une dissolution de carbonate de potasse : du carbonate de chaux se déposera, tandis que l'eau se chargera d'hydrate de potasse. L'état de concentration de la liqueur et la température exercent une grande influence sur ce phénomène; en effet, si l'on faisait bouillir une dissolution concentrée de potasse caustique avec de la craie réduite en poudre, une décomposition inverse se manifesterait, et l'on obtiendrait de la chaux caustique et du carbonate de potasse. Nous aurons l'occasion de revenir sur cette dernière réaction, lorsque dans un prochain chapitre nous nous occuperons de la préparation de la potasse caustique.

Si la base ajoutée ne forme pas de combinaison insoluble avec l'acide du sel, il n'y en aura pas moins décomposition, et l'on pourra constater, comme dans le cas, §-513, où l'on verse dans une dissolution saline un acide qui ne forme pas de précipité, qu'il s'établit un partage entre les deux bases et l'acide du sel.

Si l'on verse par exemple dans une dissolution de sulfate de potasse un poids à peu près égal de soude caustique, il ne se produit aucun phénomène apparent; si l'on amène ce mélange à l'état de dessiccation en l'évaporant, soit à l'aide du vide, soit au moyen de la chaleur, et qu'on enlève l'excès d'alcali par l'action de l'alcool, le résidu se trouve composé de sulfate de potasse et de sulfate de soude, tandis que l'alcool retient de la potasse et de la soude caustique en dissolution. Or, comme l'alcool dissout également la soude et la potasse, on ne saurait admettre que son action puisse changer sensiblement le résultat de l'action réciproque de l'acide et des deux alcalis. Cette expérience démontre donc, de la manière la plus nette, le partage d'un acide entre deux alcalis, et indépendamment de la force de cohésion des deux combinaisons.

2°. *Lorsque, la base qu'on ajoute étant soluble, celle qui entre dans le sel est insoluble.*

Si l'on verse de la potasse caustique en excès dans une dissolution de sulfate de cuivre, on déterminera la précipitation de flocons bleus qui ne sont autres que de l'oxyde de cuivre hydraté; la dissolution, évaporée convenablement, laissera cristalliser du

sulfate de potasse. Il en serait de même si l'on versait une dissolution de potasse caustique dans une dissolution concentrée d'azotate de chaux; cette base se séparerait en vertu de sa faible solubilité; tandis que la liqueur retiendrait en dissolution de l'azotate de potasse. Cette dernière décomposition ne s'opère que dans le cas de dissolutions concentrées; si les liqueurs étaient suffisamment étendues, ce phénomène ne se produirait pas.

3°. *Lorsque la base ajoutée est plus fixe que celle qui fait partie de la combinaison saline, elle l'expulse.*

Tel est le résultat que nous présentent la plupart des bases avec les sels ammoniacaux. Que l'on chauffe, en effet, du sulfate ou du chlorhydrate d'ammoniaque avec de la potasse, de la soude, de la baryte, de la chaux, des sulfates ou des chlorures prennent naissance, et l'ammoniaque se dégage en entier sous forme de gaz, si les bases précédentes sont ajoutées en quantités suffisantes. C'est en faisant agir ainsi de la chaux vive sur le chlorhydrate d'ammoniaque, § 123, que nous nous sommes procuré cette base.

§ 515. 4°. *Enfin il peut arriver qu'une base insoluble expulse de sa combinaison une autre base pareillement insoluble.*

Tel est le résultat qu'on observe lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde d'argent avec une dissolution d'azotate de cuivre; il y a substitution complète de l'un à l'autre et formation d'azotate d'argent.

ACTION RÉCIPROQUE DES SELS LES UNS SUR LES AUTRES.

§ 516. Lorsqu'on met deux sels en présence, ou il ne se produit aucun phénomène, les substances formant par leur contact un simple mélange; ou bien les deux sels s'unissent pour donner des composés plus complexes, auxquels on donne le nom de *sels doubles*.

Tel est le résultat qu'on observe lorsqu'on mêle une dissolution de sulfate d'alumine à une dissolution de sulfate de potasse ou de sulfate d'ammoniaque; on engendre ainsi des sulfates doubles, connus dans les arts sous le nom d'*aluns*, dont nous apprendrons plus tard à connaître les propriétés et la composition.

Dans un grand nombre de cas, il résulte du contact des sels mis en présence une décomposition qui se produit sous des influences que nous nous efforcerons d'analyser avec le plus grand soin:

Et ici il faut considérer deux circonstances parfaitement distinctes : ou bien les sels réagissent l'un sur l'autre, à l'état sec et sous l'influence d'une température plus ou moins élevée, ou cette réaction s'accomplit au sein d'un milieu liquide, de l'eau par exemple.

ACTION MUTUELLE DES SELS PAR VOIE SÈCHE.

§ 317. Lorsqu'on soumet à l'action d'une température plus ou moins considérable un mélange de deux sels parfaitement desséchés, il arrive dans certaines circonstances que ces sels se combinent. Tel est le cas qui se présente d'ordinaire lorsque les deux sels appartiennent au même genre, c'est-à-dire qu'ils ont un acide commun; on donne ainsi naissance à des sels doubles. Si ces sels sont employés en proportions atomiques, on obtient des composés parfaitement définis; dans le cas contraire, celui des deux sels qui se trouve en excès reste mêlé à la combinaison formée. Cette méthode est mise à profit pour obtenir des sels doubles, qu'on ne saurait se procurer par aucun autre moyen. Si la combinaison formée dans cette réaction est insoluble dans l'eau, le contact de ce liquide ne lui fait éprouver aucune altération; dans le cas contraire, l'eau détruit le plus souvent la combinaison, et reproduit un simple mélange d'où l'on peut retirer les sels primitifs par l'évaporation.

§ 318. Il y a décomposition réciproque des deux sels par voie sèche toutes les fois que par l'échange des acides et des bases il peut y avoir formation d'un sel plus volatil que les deux premiers.

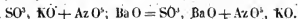
Si l'on chauffe du sulfate d'ammoniaque avec du sel marin ordinaire, il y aura décomposition, par suite de la formation du chlorhydrate d'ammoniaque, sel beaucoup plus volatil que le sulfate d'ammoniaque et le chlorure de sodium mis en présence. De même, si l'on chauffe du chlorhydrate d'ammoniaque avec du carbonate de chaux, il y aura décomposition et formation de carbonate d'ammoniaque, en raison de la grande volatilité de ce dernier. Nous verrons tout à l'heure qu'en agissant au milieu de l'eau nous donnerons naissance, dans le dernier cas, à une réaction précisément inverse.

ACTION MUTUELLE DES SELS PAR L'INTERMÉDIAIRE DE L'EAU.

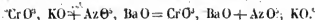
§ 549. *Toutes les fois qu'on mêle deux dissolutions salines, et que par l'échange des acides et des bases qui entrent dans la constitution de ces sels, il peut se former une combinaison insoluble, il y a toujours décomposition.*

Une décomposition semblable s'observe encore lorsqu'il peut se former une combinaison que la quantité d'eau que renferme la dissolution mêlée serait insuffisante à dissoudre.

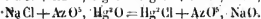
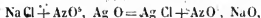
Qu'on mêle des dissolutions étendues de sulfate de potasse et d'azotate de baryte; à peine le contact a-t-il lieu, qu'il se sépare une poussière blanche pesante qui n'est autre que du sulfate de baryte. La réaction s'exprime au moyen de l'équation



Un résultat semblable s'observe si l'on remplace le sulfate de potasse par le chromate correspondant. En effet, on a



Une dissolution de carbonate de potasse, versée dans une dissolution d'azotate de baryte ou d'azotate de chaux, donnerait naissance à la formation de carbonates de baryte ou de chaux qui se précipiteraient l'un et l'autre en raison de leur insolubilité, tandis que la liqueur retiendrait de l'azotate de potasse. Une dissolution même très-étendue de chlorure de sodium fait naître immédiatement un précipité blanc dans la dissolution d'un sel d'argent ou de sous-oxyde mercuriel. C'est ce qu'indiquent les équations



Si l'on mélange des dissolutions concentrées de sulfate de soude et d'azotate de chaux, il se fait immédiatement un précipité très-abondant de sulfate de chaux; dans le cas même où les dissolutions sont saturées, le liquide mixte peut se prendre en masse, le sulfate de chaux pouvant solidifier une certaine quantité d'eau; mais si l'on fait usage de dissolutions très-étendues, il ne se produit rien, le sulfate de chaux n'exigeant tout au plus que 400 à 500 fois son poids d'eau pour se dissoudre. Il en sera de même dans le cas

d'un mélange de chlorure de sodium et d'azotate de plomb : on obtient un précipité blanc, volumineux, si les liqueurs sont concentrées ; leur mélange reste, au contraire, parfaitement limpide si les dissolutions sont étendues.

§ 520. Mais que se produira-t-il si l'on mêle deux dissolutions concentrées, l'une de chlorure de potassium, l'autre d'azotate de soude ? Absolument rien en apparence ; le mélange restera parfaitement limpide ; nulle substance solide ne se séparera. Évapore-t-on la liqueur sous le récipient de la machine pneumatique, le chlorure de potassium, moins soluble que l'azotate de soude, se séparera le premier, tandis que l'azotate restera dans les eaux mères, et pourra s'obtenir à son tour à l'état solide si l'on pousse plus loin l'évaporation. Concentre-t-on la liqueur au moyen de la chaleur, de nouveaux phénomènes vont apparaître. A une certaine époque de la concentration, il se sépare de la liqueur bouillante du chlorure de sodium sous forme de cristaux, tandis que la liqueur claire obtenue par la décantation laisse déposer, en se refroidissant, de l'azotate de potasse. Pourrons-nous conclure de cette expérience que par le mélange du chlorure de potassium et de l'azotate de soude il s'est produit une décomposition, et que l'évaporation par le feu n'a fait que séparer les produits formés ? Non, évidemment. Il s'est séparé du chlorure de sodium parce que, de tous les produits qui peuvent résulter du contact des sels primitifs, c'est le moins soluble, et que sa solubilité ne s'accroissant pas sensiblement avec l'élévation de la température il arrive nécessairement que la force de cristallisation intervient pour déterminer la séparation de ce produit. La solubilité de l'azotate de potasse s'accroissant au contraire considérablement à mesure que la température s'élève, tandis que, d'une autre part, elle est très-faible à la température ordinaire, cette même force détermine la séparation de l'azotate de potasse à mesure que la liqueur se refroidit.

On comprend, d'après cela, que des liqueurs qui ne produisent rien lorsqu'on les mélange à la température ordinaire, deviennent susceptibles de réagir l'une sur l'autre et de se décomposer mutuellement, suivant qu'on fait agir la chaleur ou qu'on les refroidit. En concentrant la dissolution à l'aide de la chaleur, nous venons de voir que le chlorure de potassium et l'azotate de soude agissent réciproquement l'un sur l'autre pour donner un produit plus im-

portant, qui possède une valeur vénale plus considérable, l'azotate de potasse. Nous allons faire voir que par un abaissement de température, on peut obtenir des décompositions analogues, et, par suite, tout le parti qu'on peut tirer de la connaissance des courbes de solubilité pour pouvoir obtenir économiquement certains produits utiles à l'aide de substances qui ont une moindre valeur.

On a préparé pendant longtemps, et l'on prépare encore aujourd'hui le sulfate de soude dans les arts, en faisant réagir à chaud l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium (sel de cuisine ordinaire), ce qui nécessite tout à la fois l'intervention de l'acide sulfurique et d'un combustible. Eh bien, il résulte des recherches de M. Balard, que le sulfate de soude peut être obtenu sans qu'il soit nécessaire de faire agir de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium et sans aucune dépense de combustible. Il suffit, pour résoudre ce problème, de soumettre à l'action d'une température inférieure à zéro degré les eaux mères des marais salants, c'est-à-dire la partie liquide de laquelle s'est séparée la majeure partie du chlorure de sodium par l'évaporation spontanée, eaux qui renferment tout à la fois du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie. Si l'on mêle, en effet, des dissolutions concentrées de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie, rien ne se manifeste; mais vient-on à refroidir fortement le mélange, on voit bientôt se séparer des cristaux de sulfate de soude qui se déposent sur les parois de la capsule qui le contient, et cela d'autant plus facilement, que la liqueur contient un excès de chlorure de sodium. Si donc on amène les eaux mères précédentes dans des bassins glaisés peu profonds, on pourra mettre à profit les froids de l'hiver pour en isoler de grandes quantités de sulfate de soude.

On voit, par ces exemples, que si l'on connaissait les solubilités respectives des différents sels, il serait facile de déterminer à priori les conditions dans lesquelles on doit placer des dissolutions salines pour donner naissance à tel composé dont la production présente des résultats avantageux.

§ 521. Lorsqu'on fait intervenir, soit une élévation, soit un abaissement de température, on voit comment il peut se produire des échanges capables d'engendrer de nouveaux produits; mais que se passe-t-il, en définitive, lorsqu'on mêle deux dissolutions sali-

nes, sans qu'aucune substance solide se sépare? S'est-il formé de nouveaux produits? Les matières primitives sont-elles restées à l'état de simple mélange? C'est ce qu'il semble au premier abord assez difficile de pouvoir décider. Supposons, par exemple, que l'on mêle du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie; l'analyse accuse dans la liqueur la présence du sodium et du magnésium, de l'acide sulfurique et du chlore: mais comment ces corps sont-ils groupés? c'est ce qu'un examen approfondi peut seul permettre de dire.

De ce que, par l'évaporation, ou par le refroidissement, il s'est produit telle décomposition, on ne saurait raisonnablement conclure qu'elle s'était produite alors qu'on a fait le mélange; puisque, par le fait d'une élévation ou d'un abaissement de température, on s'est placé dans des conditions nouvelles.

§ 522. Néanmoins il est des cas où, bien que nul composé ne se sépare par le mélange des dissolutions, on peut conclure avec certitude que les sels ont exercé l'un sur l'autre une action mutuelle; tel est celui qui se présente, par exemple, lorsque par le simple contact des corps il se produit des phénomènes de coloration, que l'œil peut facilement saisir. Ainsi, lorsqu'on mélange une dissolution d'acétate de potasse parfaitement incolore avec une dissolution même étendue de sulfate de protoxyde de fer qui ne présente qu'une couleur d'un bleu verdâtre à peine sensible, on voit apparaître une coloration d'un brun foncé, couleur qui appartient en propre à l'acétate de fer; de plus, l'acide sulfhydrique fait naître immédiatement dans cette liqueur un précipité noir de sulfure de fer, résultat auquel il donne naissance lorsqu'on le fait agir sur l'acétate de fer, tandis qu'il ne produit rien de semblable lorsqu'on le met en présence du sulfate de cette base. Ainsi, dans cette circonstance, on ne saurait conserver le moindre doute; il résulte du contact des corps mis en présence une décomposition mutuelle, bien qu'il n'ait pu naître de ce contact aucune substance insoluble. Il en est de même lorsqu'on mélange des dissolutions de chlorure de sodium et de sulfate de cuivre: la première est incolore, la seconde est d'un beau bleu; à peine le mélange s'est-il effectué, que la liqueur prend une couleur verte qui indique la formation du chlorure de cuivre, dont il est facile, du reste, à l'aide de réactifs, de démontrer l'existence dans la dissolution.

Des deux faits que nous venons de rapporter ne pouvons-nous pas conclure qu'il doit se passer nécessairement quelque chose d'analogue lorsqu'on mêle des dissolutions qui ne peuvent engendrer aucun composé coloré, bien que, comme précédemment, il ne se sépare aucun produit solide. La réponse est facile aujourd'hui, grâce aux recherches fort importantes de M. Malaguti.

§ 523. Berthollet, dans sa *Statique chimique* (chapitre II, page 75), dit que lorsqu'on ajoute un acide à la dissolution d'un sel neutre, cet acide entre en concurrence avec celui que renferme la combinaison, chacun agissant sur la base en raison de sa masse et comme si la combinaison n'eût pas existé.

Il résulte nécessairement de là que la quantité d'un acide, nécessaire pour opérer le partage, sera d'autant plus grande, que celui-ci sera plus faible, et que si les deux acides possèdent une énergie sensiblement égale, ils se partageront la base proportionnellement au nombre de leurs équivalents. D'où il suit que la décomposition qui aura lieu entre deux sels dissous, d'où rien ne se sépare, devra être d'autant plus grande, que l'acide et la base, les plus forts, seront initialement séparés; et si tout doit se passer comme si les combinaisons n'eussent pas existé, il arrivera que deux expériences inverses donneront le même résultat : ce qui revient à dire que si l'on représentait par un coefficient les quantités de sels décomposées dans deux couples salins contenant les mêmes éléments, mais inversement distribués, les deux coefficients seraient complémentaires l'un de l'autre. Un exemple va nous permettre de nous faire plus facilement comprendre, et, pour éviter toute difficulté, nous dirons que par *coefficient de décomposition*, M. Malaguti entend la quantité atomique des deux sels qui se décomposent.

Supposons que les sels mis en présence soient, dans le premier cas :

Acétate de potasse....	} premier couple salin;
Azotate de plomb....	

dans le second :

Acétate de plomb....	} deuxième couple salin.
Azotate de potasse....	

Eh bien, on trouve que dans le premier cas le coefficient de dé-

composition est exprimé par le nombre 92, tandis qu'il est exprimé dans le second par le nombre 9. Or, en rapportant à 100 ces deux nombres, on voit qu'ils sont, en effet, sensiblement complémentaires l'un de l'autre.

Cette expérience veut dire évidemment que dans le premier couple il y a formation de $\frac{92}{100}$ d'azotate de potasse, tandis que dans le second couple il n'y a que $\frac{9}{100}$ d'azotate de potasse qui se décompose; ce qui vérifie de la manière la plus nette ce que nous disions précédemment, savoir, que les coefficients de décomposition les plus élevés se rapportent en général aux couples salins où l'acide et la base, quo l'on considère comme doués de la plus forte énergie chimique, sont initialement séparés dans les deux sels qui constituent le couple; et que par suite, et comme conséquence naturelle, l'inverse s'observe dans les couples où l'un des sels renferme l'acide et la base doués de l'énergie chimique la plus considérable.

Le tableau suivant fait ressortir de la manière la plus nette ce que nous venons d'énoncer :

Couples salins dont le coefficient de décomposition est supérieur à 50 degrés.			Couples salins dont le coefficient de décomposition est inférieur à 50 degrés.		
NOMS DES SELS.	SYMBÔLE.	COEFFICIENT.	NOMS DES SELS.	SYMBÔLE.	COEFFICIENT.
Acétate de potasse.....	KO, C ⁺ H ⁺ O ⁺	= 92,00	Acétate de plomb.....	PbO, C ⁺ H ⁺ O ⁺	= 9,9
Azotate de plomb.....	PbO, AzO ⁺		Azotate de potasse.....	KO, AzO ⁺	
Chlorure de potassium....	KCl	= 84,00	Chlorure de zinc.....	ZnCl	= 17,6
Sulfate de zinc.....	ZnO, SO ⁺		Sulfate de potasse.....	KO, SO ⁺	
Acétate de baryte.....	BaO, C ⁺ H ⁺ O ⁺		Acétate de plomb.....	PbO, C ⁺ H ⁺ O ⁺	
Azotate de plomb.....	PbO, AzO ⁺	= 77,00	Azotate de baryte.....	BaO, AzO ⁺	= 22,0
Chlorure de sodium.....	NaCl		Chlorure de zinc.....	ZnCl	
Sulfate de zinc.....	ZnO, SO ⁺	= 72,00	Sulfate de soude.....	NaO, SO ⁺	= 29,0
Acétate de potasse.....	KO, C ⁺ H ⁺ O ⁺		Sulfate de strontiane.....	SrO, C ⁺ H ⁺ O ⁺	
Azotate de strontiane.....	SrO, AzO ⁺	= 67,00	Acétate de potasse.....	KO, AzO ⁺	= 36,0
Acétate de strontiane.....	SrO, C ⁺ H ⁺ O ⁺		Azotate de plomb.....	PbO, C ⁺ H ⁺ O ⁺	
Azotate de plomb.....	PbO, AzO ⁺	= 65,5	Acétate de strontiane.....	SrO, AzO ⁺	= 33,0
Acétate de potasse.....	KO, C ⁺ H ⁺ O ⁺		Acétate de soude.....	NaO, C ⁺ H ⁺ O ⁺	
Sulfate de soude.....	NaO, SO ⁺	= 62,00	Sulfate de potasse.....	KO, SO ⁺	= 36,5
Chlorure de potassium....	KCl		Chlorure de manganèse....	MnCl	
Sulfate de manganèse.....	MnO, SO ⁺	= 58,00	Sulfate de potasse.....	KO, SO ⁺	= 42,5
Chlorure de potassium....	KCl		Chlorure de magnésium....	MgCl	
Sulfate de magnésie.....	MgO, SO ⁺	= 56,00	Sulfate de potasse.....	KO, SO ⁺	= 43,0
Chlorure de sodium.....	NaCl		Chlorure de magnésium....	MgCl	
Sulfate de magnésie.....	MgO, SO ⁺	= 54,50	Sulfate de soude.....	NaO, SO ⁺	= 45,8

§ 524. On doit également à Dulong des observations intéressantes sur l'action réciproque des sels insolubles et des sels solubles. Il résulte des recherches de ce savant que, toutes les fois que la base du sel insoluble peut former, avec l'acide du sel soluble, une combinaison insoluble douée d'une forte cohésion, il y a décomposition. Tels sont les résultats que fournissent les sulfates de baryte, de strontiane et de plomb, les phosphates et arséniate de baryte, de strontiane et de chaux, etc., lorsqu'on les fait bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse ou de soude. L'analyse accuse, en effet, dans le dépôt, au bout d'un certain temps d'ébullition, l'existence de carbonates de baryte, de strontiane ou de chaux, tandis que la liqueur renferme des sulfates, phosphates ou arséniate de potasse ou de soude. Mais pour que la décomposition soit complète, il faut employer à l'égard des sels précédents un grand excès de carbonate alcalin. Le phénomène inverse se produit lorsqu'on fait bouillir des carbonates de baryte, de strontiane ou de chaux avec des sulfates de potasse ou de soude.

En effet, si l'on chauffe du carbonate de baryte avec une dissolution de sulfate de potasse, il se dégage un peu d'acide carbonique; une partie du carbonate passe à l'état de sulfate, et la liqueur renferme du carbonate de potasse. Si le carbonate de baryte est en excès, la réaction cesse à une certaine époque, bien qu'il y ait un excès de sulfate de potasse en dissolution. Lorsque l'équilibre s'est établi, on peut décomposer une nouvelle dose de carbonate de baryte en ajoutant une certaine quantité de sulfate de potasse, mais la décomposition est toujours incomplète. Si l'on remplace dans l'expérience précédente le carbonate de baryte par les carbonates de strontiane ou de chaux, il est facile de reconnaître que la décomposition ne s'arrête pas au même point.

§ 525. D'après Dulong, la cause de ces phénomènes résiderait dans les divers degrés de cohésion propre à chaque sel insoluble. On conçoit en effet, dit-il, que la cohésion de deux sels également insolubles peut être différente; et que si par l'échange des éléments d'un sel soluble avec ceux d'un sel insoluble, il peut se former un sel insoluble doué d'une plus grande cohésion, ce dernier devra nécessairement se former. Si donc on pouvait avoir un moyen d'apprécier les différents degrés de cohésion propre à chaque sel insoluble, comme on évalue les degrés de solubilité de ceux

qui sont solubles, on pourrait prédire la décomposition des sels qui réunissent les conditions ci-dessus avec autant de facilité que l'on prévoit celle des sels solubles. Or les résultats de la décomposition des carbonates insolubles par les sels solubles fournissent un moyen simple, sinon d'évaluer l'intensité absolue de cette force, au moins de connaître les différences que présentent à cet égard les sels insolubles.

Lorsqu'un sel soluble cesse de décomposer un carbonate insoluble, il y a équilibre entre la force avec laquelle le sel insoluble tend à se précipiter, et l'excès d'alcali développé dans la dissolution; il résulte de là que plus cette tendance à la précipitation sera grande, plus l'excès d'alcali qui se développera sera considérable. Si donc l'on déterminait pour chaque sel insoluble le rapport existant entre la quantité régénérée et la quantité totale du sel qui aurait pu se former par l'entière précipitation de l'acide, en comparant les divers rapports obtenus pour tous les sels formés avec la même base, on en conclurait aisément l'échelle de leur cohésion; et par le rang qu'occuperait un sel donné dans cette échelle, on pourrait connaître quels seraient les sels solubles qui pourraient le décomposer.

Les expériences de Dulong ne sont qu'un cas particulier d'une loi générale, observée par M. Malaguti, relativement à l'action réciproque des sels solubles et insolubles quelle que soit la nature de l'acide et celle de la base.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'un sel tenant en suspension un second sel insoluble, l'un et l'autre ne contenant aucun élément commun, trois cas se présentent nécessairement :

- 1°. Il n'y a point d'action;
- 2°. Il y a décomposition complète;
- 3°. Il y a décomposition partielle.

L'action est-elle nulle dans un cas, elle sera complète si l'on renverse l'expérience, et réciproquement lorsque la décomposition sera complète dans une circonstance particulière, il ne se produira pas de décomposition sensible dans l'expérience inverse; enfin la décomposition est-elle partielle dans une expérience, une décomposition partielle se manifestera dans l'expérience renversée. Les deux premiers cas rentrent dans les lois ordinaires de la chimie, mais le dernier offre des particularités fort dignes d'intérêt.

Dulong assigne, ainsi que nous l'avons dit précédemment, comme cause à la production du phénomène, la cohésion, et il admet par conséquent que lorsqu'un sel insoluble est plus ou moins décomposé par un sel soluble, cela tient à ce que la cohésion est plus ou moins grande que celle du nouveau sel insoluble qui tend à se former.

M. Malaguti rapporte à l'affinité la cause de ces décompositions, en basant son opinion sur des faits nombreux dont nous ne saurions donner de détails suffisants dans le cadre de cet ouvrage et pour lesquels nous renvoyons à son excellent Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, tome II, page 328).

En effet, avant que les molécules similaires du sel insoluble qui prend naissance, apparaissent, il a fallu que les principes constituants de ces mêmes molécules s'unissent entre eux, ce qui ne saurait avoir lieu qu'en vertu de l'affinité.

D'une autre part, on ne voit pas pourquoi dès que la décomposition s'établit entre un sel soluble et un sel insoluble, cette décomposition ne serait pas complète. Et en effet, si par un moyen convenable on soustrait du mélange les deux nouveaux sels à mesure qu'ils se forment, il est évident que les deux sels primitifs se trouvant toujours entre eux dans le même rapport atomique, continueront à se décomposer jusqu'à la dernière parcelle.

Mais laisse-t-on les sels formés dans le mélange, bientôt l'action s'arrête sans qu'une ébullition soutenue puisse la ranimer, ce qui se conçoit aisément; car les nouveaux sels formés exercent à leur tour une action décomposante, et il arrive nécessairement un moment où la quantité du sel insoluble qui se décompose est égale à la quantité du même sel insoluble qui se forme, de la cessation d'action. Dulong n'a pas en effet obtenu le moindre indice de décomposition, lorsqu'il a fait bouillir du carbonate de potasse et du sulfate de la même base avec du sulfate de baryte. Henri Rose d'une part et M. Malaguti de l'autre ont pleinement confirmé ce fait. On peut donc admettre que, dans l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles, il arrive un moment où il y a égalité entre les quantités atomiques des sels qui se décomposent, et les quantités atomiques des sels qui se forment, et que c'est cette pondération et non la cohésion qui apporte une limite à l'action.

M. Malaguti déduit comme conséquence de ses recherches, que

L'action réciproque des sels solubles et insolubles ne diffère pas essentiellement de celle des sels solubles, et que si dans la majorité des cas les coefficients de décomposition fournis par deux couples salins renfermant les mêmes principes, mais inversement distribués, ne sont pas complémentaires, cela tient à l'obstacle qu'oppose cette condition qu'on désigne sous les noms divers de *cohésion*, d'*insolubilité*, d'*adhérence*;

Que la cause principale qui arrête la décomposition d'un couple salin est l'action mutuelle des nouveaux sels qu'engendre la première décomposition;

Que la progression de la décomposition d'un couple salin, non-seulement n'est pas proportionnelle à la durée de l'ébullition, mais qu'elle est représentée par une courbe dont les sinuosités sont d'autant plus grandes, que le coefficient de décomposition est moins élevé;

Que le plus souvent la décomposition de deux couples salins donne lieu à des rapports qui sont réciproques l'un de l'autre, lorsqu'il y a inversion dans les éléments de ces couples;

Que les résultats de l'action réciproque des sels solubles et insolubles ne dépendent essentiellement ni du degré relatif de cohésion, ni du degré relatif d'insolubilité des sels qui se décomposent et des nouveaux sels qui en résultent;

Qu'enfin le fait général de la décomposition mutuelle des sels insolubles et des sels solubles n'est qu'un cas particulier de la loi naturelle qui veut que lorsque deux systèmes moléculaires agissent l'un sur l'autre, leurs éléments tendent toujours à constituer de nouveaux systèmes à équilibre plus stable.

§ 526. S'il est incontestable que dans la plupart des cas où la décomposition de deux sels s'opère au sein de l'eau, l'affinité de ce liquide pour le sel qui reste dissous soit en quelque sorte négligeable relativement à la force de cohésion qui détermine la décomposition, cependant on ne saurait appliquer cette manière de voir à tous les sels et à tous les dissolvants. C'est ainsi que, d'après des expériences récentes de M. Chevreul, l'oxalate de chaux desséché peut être entièrement décomposé par une dissolution aqueuse d'azotate d'argent, même à froid, les deux sels étant employés dans les rapports d'équivalent à équivalent. Or, si l'on admet, avec ce savant distingué, que l'affinité du dissolvant neutre pour les

nouveaux sels qui tendent à se former exerce une influence plus ou moins considérable sur la production du phénomène, on comprendra que l'affinité de l'eau pour l'azotate de chaux, étant supérieure à celle de ce liquide pour l'azotate d'argent, amène nécessairement la décomposition. Cette manière de voir fort simple explique comment il se fait que la loi de Berthollet échappe à des circonstances dans lesquelles l'affinité du dissolvant s'exerce avec une certaine puissance sur les deux principes immédiats du sel.

Nous terminerons ces généralités en faisant connaître d'une manière sommaire les caractères à l'aide desquels on peut reconnaître la nature des acides contenus dans un sel ou des radicaux simples contenus dans un composé binaire.

CHLORURES.

§ 527. Ces composés présentent des propriétés caractéristiques qui permettent de les reconnaître avec la plus grande facilité. Ainsi, sous forme solide, ils laissent dégager, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique au maximum de concentration, un gaz incolore répandant à l'air d'épaisses fumées, doué d'une odeur piquante toute spéciale. En ajoutant à ce mélange une pincée de peroxyde de manganèse, le gaz qui se dégage acquiert une couleur jaunive-vertâtre d'une odeur caractéristique, détruit rapidement les substances colorantes d'origine organique, et présente en un mot toutes les propriétés du chlore.

S'ils sont dissous dans l'eau, l'addition de quelques gouttes d'azotate d'argent y fera naître un précipité blanc cailleboté, complètement insoluble dans les acides, se colorant rapidement à la lumière d'abord en violet clair, puis finalement en violet brunâtre; ce précipité, complètement insoluble dans l'eau, soit pure, soit acidulée, se dissout avec la plus grande facilité dans l'ammoniaque.

BROMURES.

§ 528. Traités par l'acide sulfurique concentré, ces composés, lorsqu'ils sont solides, laissent dégager un gaz doué d'une forte odeur acide, répandant à l'air d'épaisses fumées blanches comme le précédent; mais, loin d'être incolore, ce gaz présente toujours une coloration d'un rouge brunâtre qu'il doit à des vapeurs de brome.

La proportion de ces vapeurs augmente si l'on ajoute au mélange des matières une pincée de peroxyde de manganèse.

S'ils sont dissous, l'addition de quelques gouttes d'azotate d'argent déterminera la formation d'un précipité blanc-jaunâtre, se colorant à la lumière, mais prenant immédiatement une teinte brune sans passer par la couleur violette. Insoluble comme le précédent dans les acides, ce dernier se dissout facilement dans l'ammoniaque.

IODURES.

§ 529. Quand on verse de l'acide sulfurique concentré sur un iodure en cristaux, il se dégage un gaz acide mêlé d'abondantes vapeurs violettes, résultat qui tient à la facile décomposition de l'acide iodhydrique par l'acide sulfurique concentré.

Si l'iodure est dissous, l'addition de quelques gouttes d'azotate d'argent à la liqueur produit un précipité d'un jaune clair inaltérable à la lumière, insoluble dans les acides, insoluble également dans l'ammoniaque, qui lui fait perdre seulement sa couleur jaune et lui en fait prendre une blanche. Le chlore qu'on fait arriver bulle à bulle dans un iodure, en détermine la décomposition en précipitant une poudre brune douée de propriétés qu'il est impossible de méconnaître. Si l'iodure est en dissolution très-étendue, il suffit d'y verser une dissolution d'amidon, puis d'y faire arriver des traces de chlore pour voir la liqueur prendre immédiatement une couleur bleue caractéristique.

FLUORURES.

§ 530. Ces composés se reconnaissent facilement en ce que, traités par l'acide sulfurique au maximum de concentration, ils laissent dégager un gaz acide qui attaque immédiatement le verre. De plus, si l'on ajoute à la matière une certaine quantité d'une substance siliceuse, il se dégage un gaz facile à distinguer en ce qu'il se décompose au contact de l'eau. Ce liquide se trouble en effet dans ces circonstances, en laissant déposer de la silice gélatineuse.

AZOTATES.

CYANURES.

§ 531. Traités par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, ces composés laissent dégager de l'acide cyanhydrique reconnaissable à son odeur. Lorsqu'on verse dans leurs dissolutions un sel de protoxyde de fer, ils donnent un précipité d'un blanc jaunâtre qui, par l'addition d'une dissolution de potasse caustique et d'un sel de peroxyde de fer, se transforme, quand on le traite par l'acide chlorhydrique, en une poudre d'un bleu très-intense qui n'est autre chose que du bleu de Prusse.

SULFURES.

§ 532. Le soufre forme avec les métaux des combinaisons très-nombreuses. Les métaux des cinq dernières sections donnent des monosulfures et des polysulfures. Ceux de la première forment, en outre, des sulphydrates de sulfures. Nous avons indiqué, § 460, comment on peut distinguer l'un de l'autre ces différents composés.

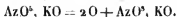
PHOSPHURES.

§ 533. Les phosphures des métaux de la première section dégagent, au contact de l'eau, de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Les phosphures des métaux des cinq dernières sections, chauffés avec du potassium, abandonnent leur phosphore à ce métal, et le phosphore alcalin qui en résulte laisse dégager, comme précédemment, de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable quand on le traite par l'eau.

AZOTATES.

§ 534. Tous les azotates neutres sont solubles; tous sont réducibles par la chaleur : mais le mode de décomposition n'est pas le même pour tous et dépend de la nature de la base.

Les azotates à base alcaline laissent dégager le tiers de l'oxygène total qu'ils renferment et donnent pour résidu des azotites :



Chauffés plus fortement, ils donnent un mélange d'oxygène et d'a-

zote en laissant pour résidu l'oxyde alcalin. C'est en se fondant sur cette réaction qu'on prépare, comme nous le verrons plus tard, la baryte caustique.

Les azotates des autres sections se décomposent à une température beaucoup moins élevée en donnant un oxyde pour résidu :



Ceux des deux dernières sections donnent, lorsqu'on les chauffe convenablement; du métal pur pour résidu.

Par suite de cette facile décomposition on comprend que ces sels fusent lorsqu'on les projette sur un charbon incandescent, et déflagrent lorsqu'on les chauffe avec ce combustible. Chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, les azotates se décomposent en laissant dégager des vapeurs blanches très-piquantes. Si l'on ajoute au mélange une petite quantité de tournure de cuivre, il se dégage du bioxyde d'azote que l'oxygène atmosphérique transforme immédiatement en vapeurs rutilantes.

Lorsque l'azotate existe en très-petite quantité dans une dissolution, on peut facilement le reconnaître en trempant dans la liqueur une baguette de verre, et faisant arriver celle-ci goutte à goutte dans un verre à pied contenant une dissolution de sulfate de protoxyde de fer dans de l'acide sulfurique pur et concentré; il se produit bientôt une coloration rose si l'azotate est en faible proportion, et brune s'il se trouve en quantité plus considérable. Cette réaction est facile à comprendre : l'acide azotique abandonne les $\frac{2}{3}$ de son oxygène à une portion de protoxyde de fer du sulfate et, ramené à l'état de bioxyde d'azote, il est absorbé par l'autre en produisant la combinaison précitée qui, comme nous l'avons dit § 106, présente une coloration qui varie du rouge au brun.

AZOTITES.

§ 535. Les azotites se décomposent, comme les azotates, sous l'influence de la chaleur; comme eux, ils fusent sur les charbons et déflagrent quand on les chauffe avec du poussier. Néanmoins on les en distingue facilement en ce que, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique, même étendu, soit sous forme solide, soit en dissolution, ils laissent immédiatement dégager des vapeurs rutilantes.

PHOSPHATES, PYROPHOSPHATES ET MÉTAPHOSPHATES.

§ 536. Les phosphates, pyrophosphates et métaphosphates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont seuls solubles dans l'eau; les autres y sont insolubles, mais ils se dissolvent facilement dans de l'eau chargée d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique. Quand on les traite par l'acide sulfurique, il ne se manifeste aucune réaction apparente. Ils n'exercent aucune action réductrice sur les sels de mercure et d'argent. Chauffés à la chaleur d'un feu de forge, ils se décomposent lorsqu'on les mêle intimement avec de l'acide borique et du charbon, en laissant dégager des vapeurs de phosphore. La réaction qui permet de les reconnaître le plus facilement consiste à les chauffer à l'état sec avec un fragment de potassium; il se forme un phosphure alcalin dont on manifestera l'existence en le traitant par l'eau, par suite d'un dégagement d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Quant aux phosphates, pyrophosphates et métaphosphates, on les distinguera l'un de l'autre en isolant l'acide et faisant intervenir les réactions que nous avons indiquées § 143.

PHOSPHITES.

§ 537. Les phosphites soumis à l'action de la chaleur se transforment en phosphates, au rouge sombre, en laissant dégager de l'hydrogène mélangé d'hydrogène phosphoré. La réaction s'explique facilement par la décomposition de l'eau de constitution que renferment ces sels.

Les phosphites réduisent, en outre, un certain nombre d'oxydes métalliques, et notamment les oxydes de mercure et d'argent. La réaction se fait mieux quand la liqueur est acide.

HYPOPHOSPHITES.

§ 538. Les hypophosphites se transforment en phosphates, comme les sels précédents, sous l'influence de la chaleur, en dégageant comme eux un mélange d'hydrogène pur et d'hydrogène phosphoré. Ils se distinguent de ces sels en ce que leurs dissolutions même neutres ne précipitent pas les sels de baryte, tandis que les phosphites neutres font naître immédiatement un précipité dans leurs dissolutions.

ARSÉNIATES.

§ 539. L'acide arsénique présente les analogies les plus manifestes avec l'acide phosphorique dans ses propriétés chimiques. Les arsénates et les phosphates sont semblables, non-seulement par leurs réactions, mais encore par la forme, et l'isomorphisme entre les deux sels de potasse est tellement complet, qu'on ne peut distinguer leurs cristaux que par de petites différences dans la valeur des angles.

L'action de la chaleur sur un arséniate neutre à base très-énergique est nulle; mais lorsque le sel renferme un excès d'acide ou que la base est faible, la calcination le ramène à l'état de sel basique, en même temps qu'il se dégage un mélange d'oxygène et d'acide arsénieux, provenant de la destruction d'une portion de l'acide arsénique.

Chauffés fortement avec de l'acide borique, ils laissent encore dégager un mélange d'acide arsénieux et d'oxygène; ajoute-t-on du poussier de charbon à ce mélange, il se dégage de l'acide carbonique, tandis qu'un sublimé d'arsenic vient se déposer, sous forme d'anneaux miroitants, sur les parois froides du tube. L'appareil de Marsh permet d'y reconnaître l'existence de l'arsenic.

Dissous dans l'eau, les arsénates donnent, avec l'azotate d'argent, un précipité rouge briqueté, dont la nuance varie avec l'état de division de la matière et qui se dissout facilement dans un excès d'acide; de là la nécessité de neutraliser la liqueur avant d'ajouter l'azotate d'argent.

ARSÉNITES.

§ 540. Les arsénites donnent, comme les arsénates, un sublimé miroitant d'arsenic quand on les chauffe avec de l'acide borique et du charbon. Ils donnent également des taches arsenicales dans l'appareil de Marsh.

On les distingue facilement des arsénates à l'aide de l'acide sulfhydrique. En effet, traités par ce réactif, ces sels donnent immédiatement un précipité jaune d'orpiment, tandis qu'avec les arsénates il ne se forme de précipités qu'à la longue.

En outre, les arsénites neutres forment, dans les sels d'argent,

un précipité jaune, et avec les sels de cuivre un précipité vert (vert de Scheele).

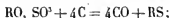
L'acide azotique enfin attaque les arsénites, avec dégagement de vapeurs rutilantes; rien de semblable ne se produit avec les arséniates.

SULFATES.

§ 541. Les sulfates sont extrêmement stables quand leur base est énergique. La fixité de l'acide sulfurique distingue ses sels de beaucoup d'autres composés, tels que les chlorures, bromures, iodures, azotates, azotites, etc., qui, traités par l'acide sulfurique, laissent dégager des vapeurs acides, tandis que rien de semblable ne se présente avec les sulfates.

Les acides phosphorique, borique et silicique décomposent les sulfates au rouge; il se dégage de l'acide sulfurique, ou, si la température est trop élevée, les produits de sa décomposition, acide sulfureux et oxygène.

Chauffés avec du charbon, tous les sulfates sont décomposés; ceux de la première section donnent un sulfure pour résidu :

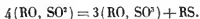


les autres donnent soit du sulfure, de l'oxyde, ou du métal si la température est suffisamment élevée. L'expérience peut se faire en petit en plaçant le mélange dans une cavité pratiquée dans l'intérieur d'un charbon sur laquelle on dirige le dard du chalumeau. Quelle que soit la nature du sulfate, on peut toujours le ramener à la forme d'un sulfate alcalin en ajoutant au mélange du carbonate de potasse. Le résidu traité par un acide manifeste l'odeur caractéristique de l'acide sulfhydrique.

Enfin, si le sulfate est soluble, en versant dans sa dissolution du chlorure de barium ou de l'azotate de baryte, il se forme immédiatement un précipité blanc; les phosphates, les arsénites, les arséniates, donnent bien dans les mêmes circonstances un précipité semblable, mais celui-ci disparaît dans un excès d'acide chlorhydrique étendu, ce qui n'a pas lieu pour les sulfates. De plus, ce précipité soumis à la calcination avec du charbon se transforme en sulfure de barium reconnaissable en ce qu'il laisse dégager une odeur d'œufs pourris lorsqu'on le traite par un acide quelconque.

SULFITES.

§ 542. Les sulfites formés par les métaux de la première section se décomposent, quand on les chauffe à l'abri de l'air, en sulfate et sulfure :



Lorsque le sulfate correspondant est lui-même décomposé par la chaleur, la réduction est plus complète, tout l'acide est chassé, et la base reste isolée.

Lorsqu'on traite un sulfite par un acide fort, non oxydant, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide sulfureux reconnaissable à son odeur. Ces caractères séparent nettement les sulfites des sulfates.

Dissous dans l'eau, les sulfites se transforment en sulfates quand on les traite par un corps oxydant, tel que l'acide azotique ou le chlore.

HYPOSULFATES.

§ 543. Les hyposulfates sont tous solubles dans l'eau. En versant de l'acide sulfurique dans la dissolution d'un hyposulfate, on isole l'acide hyposulfurique sans qu'il se manifeste la moindre décomposition apparente; si l'on élève la température, l'acide hyposulfurique se décompose en acide sulfurique et acide sulfureux.

Les corps oxydants, tels que l'acide azotique et le chlore, les transforment promptement en sulfates.

Leurs dissolutions ne font naître aucun précipité dans les sels de baryte. Enfin, lorsqu'on les chauffe, ils se décomposent en donnant un résidu de sulfate et laissent dégager de l'acide sulfureux facilement reconnaissable à son odeur. C'est ce qu'indique l'équation suivante :



CHLORATES.

§ 544. Les chlorates, de même que les azotates, fusent lorsqu'on les projette sur des charbons ardents; la déflagration est bien plus vive qu'avec le nitre. Ils s'en distinguent en outre en ce que le résidu n'exerce pas d'action sur le tournesol, tandis que le pro-

duit de l'action du charbon sur les azotates ramène au bleu le papier de tournesol rougi. Mêlés avec des corps combustibles, ils détonent violemment, soit par le choc, soit par une élévation de température. La chaleur décompose les chlorates alcalins en oxygène qui se dégage et en chlorure qui reste comme résidu. Les autres laissent dégager un mélange d'oxygène et de chlore; le résidu consiste en oxychlorure.

Traités par l'acide sulfurique, ils laissent dégager un gaz jaune qui n'est autre que de l'acide hypochlorique, reconnaissable à sa propriété de détoner fortement par une faible élévation de température. A l'état de pureté, les chlorates ne précipitent pas l'azotate d'argent, ils y font naître, au contraire, un précipité très-abondant après la calcination.

PERCHLORATES.

§ 543. Les perchlorates éprouvent de la part de la chaleur la même décomposition que les chlorates et fournissent des résultats identiques. Comme eux, ils fusent lorsqu'on les projette sur des charbons, et détonent quand on les mélange avec des corps combustibles. Comme eux également, ils ne précipitent pas les sels d'argent à l'état de pureté, tandis qu'ils les précipitent après calcination.

On distingue facilement les perchlorates des chlorates en ce que l'acide sulfurique concentré, versé sur eux, ne les colore pas et ne détermine la formation d'aucun produit gazeux.

HYPOCHLORITES.

§ 546. Ces sels, qui détruisent rapidement les couleurs d'origine organique, dégagent continuellement l'odeur caractéristique de l'acide hypochloreux. Les acides, même les plus faibles, mettent cet acide en liberté.

Ces composés jouent le rôle d'oxydants très-énergiques.

BORATES.

§ 547. Ces sels sont caractérisés par le borate de soude (borax) qui seul présente de l'intérêt. Les borates alcalins sont seuls solubles. Soumis à l'action d'une haute température, ils fondent et

donnent des verres incolores lorsque l'oxyde qui entre dans leur composition est incolore, et des verres diversement colorés lorsque les oxydes le sont eux-mêmes.

Les acides puissants versés dans la dissolution chaude d'un borate laissent déposer, par refroidissement, l'acide borique sous forme d'écaillés cristallines, sur lequel on constate les propriétés de ce corps, telles que la fusion et la vitrification à une température élevée, la coloration de la flamme de l'alcool et de l'esprit de bois, etc.

SILICATES.

§.548. Ces sels peuvent se partager en deux classes suivant qu'ils ont attaquables ou non par les acides.

Les silicates attaquables traités par un acide donnent de la silice gélatineuse qui s'agrége en une poudre fine par la dessiccation. Celle-ci, sous forme de poudre ou de gelée, se dissout facilement dans la potasse et la soude.

Lorsque le silicate est inattaquable, on commence par le transformer en silicate alcalin; à cet effet, on le réduit en poudre fine qu'on mêle avec cinq ou six fois son poids de carbonate de soude, puis on l'introduit dans un creuset de platine qu'on chauffe au rouge vif; on obtient, en opérant de la sorte, un sel attaquant par les acides qu'on reconnaît comme précédemment.

Enfin, chauffés dans un vase de platine avec du spath fluor et de l'acide sulfurique, ils laissent dégager un gaz qui répand à l'air d'épaisses fumées et que l'eau décompose en précipitant de la silice gélatineuse.

CARBONATES.

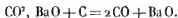
§ 549. Les carbonates peuvent se reconnaître à l'aide de caractères des plus simples. Ainsi, traités par un acide même très-étendu, ces sels donnent immédiatement une vive effervescence en laissant dégager un gaz d'une odeur et d'une saveur algues très-faibles, éteignant les corps en combustion, faisant passer la teinture de tournesol au rouge vineux et précipitant abondamment l'eau de chaux.

Tous les carbonates, à l'exception de ceux de potasse et de soude, sont décomposés par la chaleur. Ces derniers le seraient peut-être

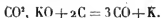
également à des températures excessivement élevées; mais ici nous n'avons aucun mode d'observation, car ou les vases dans lesquels on pourrait effectuer cette calcination fondraient avant qu'on ait atteint la température nécessaire pour produire cette décomposition, ou bien ils seraient attaqués par l'alcali, et dès lors la décomposition tiendrait à une cause toute différente de celle de la chaleur.

Tous les carbonates sont réductibles par le charbon à une température élevée; ce qui facilite ici la réduction, c'est la transformation de l'acide carbonique en un corps tel que l'oxyde de carbone, qui ne peut plus être retenu par les bases.

Avec le carbonate de baryte on a



Le carbonate de potasse donne



Le phosphore en vapeur décompose tous les carbonates au rouge; il y a formation de phosphore et de phosphate avec dépôt de charbon. Les carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont les seuls solubles; tous les autres sont insolubles dans l'eau.

CHAPITRE TRENTE ET UNIÈME.

POTASSIUM.

Extraction et propriétés du potassium. — Oxydes de potassium. —

Hydrate de protoxyde de potassium. — Potasse à la chaux. — Potasse à l'alcool. — Chlorure de potassium. — Bromure et iodure de potassium. — Cyanure de potassium. — Sulfures de potassium. — Azoture de potassium. = Sels de potasse. — Carbonates de potasse. — Essais alcalimétriques — Sulfates de potasse. — Silicates de potasse. — Azotate de potasse. — Extraction et purification du salpêtre but. — Nitrères artificielles. — Essai des salpêtres. — Action des corps simples sur l'azotate de potasse. — Poudre à canon. = Chlorate de potasse. — Cyanate de potasse. — Caractères des sels de potasse.

MÉTAUX.

§ 550. Les métaux, dont le nombre s'est considérablement accru depuis un siècle, sont loin de présenter tous le même intérêt. Les uns, éprouvant, de la part des agents atmosphériques, des altérations rapides et profondes, exigent, pour leur extraction, des procédés difficiles qui rendent toujours leur prix assez élevé; de plus, lors même qu'on parviendrait à se les procurer d'une manière économique, en raison de cette altérabilité même, ils ne sauraient offrir aucune application. D'autres ne se rencontrent dans la nature qu'en faible proportion, et, par suite, quelque facile que puisse être leur extraction, ne sauraient trouver d'emploi, par le fait même de leur rareté. Enfin, parmi ceux que la nature nous fournit en abondance, et que les procédés industriels nous permettent d'obtenir facilement, il en est que leurs propriétés mêmes font rejeter des applications. Ce sont ceux qui, tels que l'antimoine et le bismuth, se brisent sous l'influence des moindres chocs. Il suit de là que le nombre des métaux que l'industrie peut utiliser à l'état de liberté se trouverait nécessairement fort restreint. Mais, parmi ceux qu'on ne saurait employer à l'état libre, il en est qui forment des composés dont les arts tirent un si grand parti,

que leur étude présente une importance tout aussi grande que celle des précédents. Nous étudierons donc, dans la série de chapitres que nous consacrons aux métaux, tous ceux qui, par eux-mêmes ou par leurs combinaisons, peuvent offrir un intérêt réel. Ce sont les suivants :

Potassium,	Nickel,
Sodium,	Zinc,
Barium,	Étain,
Strontium,	Antimoine,
Calcium,	Bismuth,
Magnésium,	Plomb,
Aluminium,	Cuivre,
Manganèse,	Mercure,
Fer,	Argent,
Chrome,	Or,
Uranium	Platine.
Cobalt,	

POTASSIUM. Éq. = 39 ou 487,5.

§ 531. La découverte du potassium est récente, elle date de 1807. On la doit à Davy, qui, mettant à profit la pile récemment imaginée par Volta, retira des alcalis, des radicaux doués de toutes les propriétés caractéristiques des métaux, et mit en lumière la véritable nature de ces composés.

Le potassium est solide à la température ordinaire. Récemment fondu dans l'huile de naphte, il présente un éclat comparable à celui de l'argent, éclat qu'il perd toutefois bientôt pour prendre l'aspect du plomb exposé depuis quelque temps à l'air. Sa section est lisse et brillante. A 0 degré, et par conséquent à des températures plus basses, ce métal est cassant. Sa cassure présente des facettes cristallines, quand il a été refroidi avec précaution. A 15 degrés, il est ductile et mou comme de la cire. A cette température, sa densité est égale à 0,865. Il fond à + 58 degrés; il ressemble alors à du mercure. Il bout au rouge sombre et fournit une vapeur douée d'une belle couleur verte. Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Le poids de son équivalent est représenté par 39.

§ 532. Davy prépara le potassium en décomposant la potasse caustique par la pile. Pour opérer cette décomposition, on façonne avec de la potasse solide, qu'on a soin d'humecter, une petite capsule qu'on fait reposer sur une lame de platine dans laquelle on introduit un globule de mercure. L'expérience étant disposée de

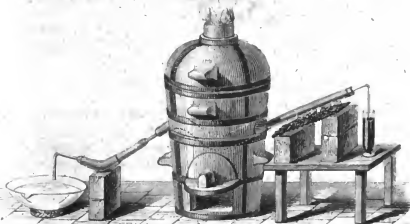
Fig. 138.



la sorte (fig. 138), on fait communiquer le pôle positif avec la plaque métallique, et le pôle négatif avec le globule de mercure; celui-ci se charge alors graduellement de potassium, et quand il en contient une quantité suffisante, ce qu'on reconnaît à son apparence butyreuse, on peut, à l'aide d'une distillation convenablement conduite dans un courant d'azote, retirer la totalité du métal alcalin qui reste comme résidu. Mais on ne peut obtenir, par ce moyen, que de très-petites quantités de sel.

Plus tard, MM. Gay-Lussac et Thenard parvinrent à le préparer en quantité plus considérable, en décomposant l'hydrate de potasse par le fer à une haute température. A cet effet, on prend un canon de fusil qu'on recourbe en deux de ses points (fig. 139). On en-

Fig. 139



gage la partie médiane, qu'on a préalablement remplie de copeaux

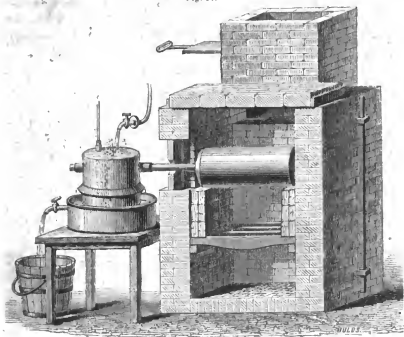
de fer bien découpé, dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère de grande dimension, alimenté par un fort soufflet. Dans la partie supérieure du canon de fusil on introduit des fragments d'hydrate de potasse ; la partie inférieure communique avec un petit récipient en cuivre contenant de l'huile de naphte. Un tube de verre, adapté par l'intermédiaire d'un bouchon à la partie supérieure du canon de fusil, vient se rendre dans une éprouvette contenant du mercure et fait fonction de soupape de sûreté ; un tube de verre semblable adapté au récipient vient également se rendre dans une capsule renfermant du mercure afin d'isoler l'appareil de l'air extérieur. C'est par ce dernier tube que se dégagent les gaz qui proviennent de la réaction dans les circonstances normales ; s'il se manifestait une obstruction, on en serait immédiatement averti, parce que les gaz rebroussant chemin se dégageraient par le tube supérieur. Il faudrait alors chauffer la portion du canon de fusil qui avoisine le récipient pour faire écouler la potasse qui, ayant échappé à la décomposition, s'est figée dans cette partie de l'appareil en formant bouchon ; dans le cas où cet échauffement serait insuffisant, il faudrait laisser tomber le feu et arrêter l'opération. L'oxyde de potassium se décompose dans cette circonstance ; de l'oxyde de fer magnétique se produit, et l'on recueille le potassium dans le récipient contenant de l'huile de naphte. L'eau qui accompagne l'oxyde de potassium est pareillement décomposée ; l'oxygène s'unit au fer, et l'hydrogène se dégage à l'état gazeux. La réaction peut s'expliquer au moyen de l'équation



On emploie, depuis un certain nombre d'années, un procédé plus simple dû à M. Brunner, qui fournit une plus forte proportion de métal. Ce procédé repose sur la décomposition du carbonate de potasse par le charbon en excès à une très-haute température. Il est essentiel, pour que l'opération réussisse, que le carbonate de potasse et le charbon soient mêlés le plus intimement possible, résultat auquel on parvient en décomposant par la chaleur la crème de tartre ou bitartrate de potasse. La masse noire qui résulte de cette décomposition est réduite en poudre très-fine et mêlée avec du charbon de bois grossièrement concassé. Le mélange est alors introduit dans une bouteille en fer forgé (*fig. 140*), semblable à

celles qui servent au transport du mercure. On remplace le bouchon

Fig. 140



en fer par un tube du même métal, dont un des bouts à vis s'adapte exactement à la bouteille et la ferme d'une manière à peu près

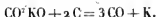
Fig. 141.



hermétique. La bouteille étant placée dans un fourneau à vent dont on peut régler le tirage au moyen d'un registre, on fixe à l'autre bout du tube de fer, qui sort du fourneau, un récipient en cuivre d'une forme particulière. Ce récipient se compose de deux parties s'emboîtant l'une dans l'autre. La partie supérieure, qui sort de couvercle (*fig. 141*), est munie intérieurement d'une cloison en cuivre destinée à la séparer en deux. Cette cloison s'arrête à quelques centimètres du fond, de manière à laisser passage aux gaz. Le récipient, fixé à la bouteille en fer par une douille pratiquée latéralement, est muni à son côté opposé d'un trou bouché d'un liège, à travers lequel

passé une tige qui permet d'enlever le dépôt brunâtre qui se forme, en grande abondance, dans le tube en fer qui relie le récipient au générateur. L'appareil étant disposé de la sorte et le récipient rempli, environ au tiers de sa capacité, d'huile de naphte, on chauffe le mélange, et bientôt le potassium se volatilise à mesure qu'il prend naissance.

La réaction peut s'exprimer par la formule suivante :



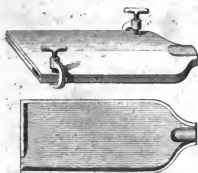
Le potassium condensé dans le récipient n'est pas pur, il contient des substances étrangères entraînées par le gaz, dont on le débarrasse en lui faisant subir une filtration à travers un linge au milieu de l'huile de naphte convenablement chauffée. Pour le purifier complètement, il est nécessaire de lui faire subir une nouvelle distillation.

§ 553. MM. Donny et Mareska ont apporté au procédé de M. Brunner quelques modifications qui, quoique légères en apparence, permettent d'obtenir, d'un poids donné de carbonate de potasse, des quantités de métal plus considérables. La cornue dont ils font usage consiste, comme précédemment, en une bouteille de fer forgé, au col de laquelle on visse un tuyau de fer long de 10 à 12 centimètres. Afin d'empêcher que ces cornues ne soient trop promptement rongées par l'action du feu, on enduit leur surface extérieure de borax qui, par sa fusion, forme un vernis destiné à les préserver de l'action oxydante de l'air, toujours très-énergique à cette température.

La cornue est placée dans un fourneau à vent; on la dispose de telle sorte qu'elle soit entourée de toutes parts par le combustible. Le fourneau est construit en briques réfractaires; sur le devant on ménage une ouverture circulaire de 14 centimètres, que l'on ferme pendant l'opération à l'aide d'une plaque en tôle percée, au centre, d'un trou qui laisse passage au tube fixé à la cornue. On adapte à ce tube un condensateur en fer laminé, auquel on donne la forme que représente la *fig. 142*. C'est une boîte allongée et aplatie, ouverte à ses deux extrémités, dont l'une se termine par un col arrondi pour pouvoir s'adapter au tuyau de la cornue. Sa longueur est de 30 centimètres, sa largeur de 12 centimètres, et sa hauteur de 6 millimètres, non compris l'épaisseur des parois.

Le col n'a que 1 centimètre de longueur et le bord en est taillé

Fig. 142



en biseau à l'intérieur, pour pouvoir s'adapter exactement au bord du tuyau de la cornue, qui est lui-même terminé en biais. Le potassium se condense dans le récipient, d'où on l'extrait facilement, la partie supérieure et la moitié du col étant mobiles et servant de couvercle. Ces deux parties sont maintenues ensemble à l'aide de quatre vis de pression, ainsi

que le représente la figure ci-dessus.

Le récipient, enlevé et rempli de métal, doit être immédiatement glissé dans un étui métallique refroidi extérieurement, et dans lequel se trouve de l'huile de naphte. Il arrive quelquefois que cette huile prend feu ; mais en couvrant la boîte de son couvercle, la flamme s'éteint aussitôt.

Le récipient étant suffisamment refroidi dans l'étui, on l'en retire, on l'ouvre, et l'on détache le potassium au moyen d'un ciseau, pour l'introduire dans des flacons remplis de naphte.

Le mélange est le même que celui dont Brunner faisait usage. On l'obtient, comme ce dernier, en calcinant, à l'abri du contact de l'air, de la crème de tartre ou bitartrate de potasse. On introduit ce mélange, sous la forme de morceaux de la grosseur d'une noisette, dans la cornue, dont on élève la température graduellement et avec lenteur.

Lorsqu'elle est suffisamment élevée et qu'elle a atteint le rouge blanc, ce qui arrive ordinairement après une heure et demie ou deux heures de feu, il se dégage des gaz qui, en brûlant, donnent des vapeurs blanches dues à la formation d'une certaine quantité de potasse ; à ce moment on fixe le récipient, et, afin d'éviter qu'il ne s'échauffe trop, on a soin d'y appliquer un linge mouillé. Le gaz qui se dégage ne contient plus que très-peu de potasse ; il est presque uniquement formé d'oxyde de carbone.

Neuf cents grammes de crème de tartre calcinée peuvent donner, par cette méthode, environ 200 à 250 grammes de potassium.

Le potassium, tel qu'on l'obtient par ce procédé, n'est pas pur ; il contient des parcelles d'une substance noire dont on peut le débarrasser à l'aide d'une nouvelle distillation.

Le principal avantage de la disposition précédente consiste dans l'emploi du récipient plat et étroit qui a pour but de soustraire le métal à l'action de l'oxyde de carbone qui, dans le procédé de M. Brunner, détermine une perte si considérable.

§ 534. Le potassium absorbe l'oxygène sec à la température ordinaire ; si le métal est réduit en feuilles, l'absorption est assez rapide, elle l'est bien plus encore si l'on opère à chaud.

Le potassium se comporte avec l'air de la même manière qu'avec l'oxygène, il n'y a de différence que dans l'énergie de l'action.

Son affinité pour l'oxygène est si grande, qu'il l'enlève à presque tous les corps qui en contiennent. Aussi, pour le conserver, est-on obligé de le placer dans des flacons remplis d'huile de naphte.

Il n'existe que deux oxydes de potassium, un protoxyde et un trioxyde. Le premier est une base puissante, le second appartient à la classe des oxydes singuliers.

PEROXYDE DE POTASSIUM. Éq. = 63 ou 787,5.

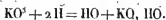
§ 535. Ce composé s'obtient en chauffant le potassium dans un excès de gaz oxygène. On peut encore le préparer en chauffant longtemps dans un creuset d'argent, au contact de l'air, de l'hydrate de potasse ; l'eau se dégage, et l'oxygène, s'unissant au protoxyde, le fait passer à l'état de peroxyde ; il se forme en même temps une certaine quantité de carbonate de potasse.

Ce peroxyde est jaune-verdâtre, caustique, fusible au-dessus du rouge brun, plus pesant que l'eau, inaltérable par la chaleur. L'eau le décompose, en dégage de l'oxygène, et s'unit au protoxyde qu'elle fait passer à l'état d'hydrate. La réaction peut s'exprimer au moyen de la formule

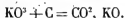


Il est décomposé par l'hydrogène, le bore, le silicium, le soufre, etc. Tous ces corps le ramènent à l'état de protoxyde. Plusieurs de ces décompositions s'effectuent avec dégagement de lumière et de chaleur.

Avec l'hydrogène, il se forme de l'eau et de l'hydrate de potasse



Avec le charbon, on obtient du carbonate de potasse



PROTOXYDE DE POTASSIUM. Éq. = 47 ou 587,5.

§ 556. Le protoxyde de potassium peut s'obtenir en chauffant 2 équivalents de potassium avec 1 équivalent de peroxyde. On a



On peut employer une autre méthode pour la préparation de ce composé; celle-ci consiste à chauffer 1 équivalent d'hydrate de potasse avec 1 équivalent de potassium : l'eau de l'hydrate alcalin est décomposée, son hydrogène se dégage et son oxygène s'unit au potassium. La réaction, très-simple, s'exprime de la manière suivante :



Le protoxyde de potassium obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés est blanc, très-caustique, plus pesant que l'eau, fusible au-dessous du rouge, indécomposable par la chaleur, très-soluble dans l'eau et déliquescent. L'eau le dissout en toutes proportions en dégageant beaucoup de chaleur. Chauffé dans l'oxygène, il l'absorbe et se transforme en peroxyde. Il est décomposé par le chlore, le brome, l'iode, le soufre, etc. L'hydrogène et l'azote sont sans action sur lui. Il est représenté par la formule



Les procédés que nous venons de décrire pour la préparation de ce corps sont d'un emploi difficile, et ne peuvent en fournir que de faibles quantités : aussi le protoxyde anhydre est-il sans usage. Il n'en est pas de même de sa combinaison avec l'eau.

L'hydrate de potasse est fréquemment employé, soit dans les arts, soit dans les laboratoires; on lui donne, dans le commerce, les noms de *potasse caustique*, *potasse à la chaux*, *potasse à l'alcool*. Nous allons indiquer la méthode qu'on emploie pour l'obtenir.

HYDRATE DE POTASSE. Éq. = 56 ou 700,0.

§ 557. Quand on jette un fragment de potassium sur l'eau, ce métal la décompose d'une manière brusque et disparaît bientôt. Le dégagement de chaleur produit dans cette réaction est tel, que l'hydrogène s'enflamme à mesure qu'il se dégage. La couleur violacée caractéristique que présente la flamme tient à la présence de vapeurs de potasse qui se trouvent entraînées. Par l'évaporation, on obtient une masse blanche solide : c'est de l'hydrate de potasse pur. Cette méthode, simple et d'un emploi facile, ne saurait néanmoins être mise en pratique, en raison du prix élevé du potassium.

Pour l'obtenir en quantité considérable, on porte à l'ébullition une dissolution aqueuse de 10 parties de carbonate de potasse dans 80 parties d'eau, et l'on ajoute ensuite successivement 6 parties de chaux éteinte en poudre, en ayant soin de maintenir le niveau du liquide à peu près constant pendant toute la durée de l'opération. La réaction, basée sur le jeu des lois de Berthollet, est facile à saisir. La chaux enlève au carbonate de potasse son acide carbonique avec lequel elle forme une combinaison insoluble, tandis que la potasse, devenue caustique, reste en dissolution dans l'eau. Pour reconnaître si la décomposition est complète, on prend de temps à autre une petite quantité de la liqueur qu'on essaye au moyen de l'eau de chaux ; dès qu'il ne se forme plus de précipité, on arrête l'ébullition. Le carbonate de chaux se précipite au fond du vase par le repos. On enlève alors avec un siphon la dissolution de potasse qui est devenue limpide, et on l'évapore à siccité dans un vase de cuivre ou d'argent. Chauffé au rouge sombre, cet hydrate ne retient plus qu'un équivalent d'eau. Si l'évaporation a été faite dans des vases de cuivre, la potasse est légèrement colorée par un peu d'oxyde métallique. Il faut avoir bien soin de ne pas employer une dissolution de carbonate de potasse trop concentrée, car la décomposition n'aurait pas lieu. L'expérience démontre, en effet, que si l'on fait bouillir une dissolution concentrée de potasse avec de la craie réduite en poudre, il se forme du carbonate de potasse.

La potasse obtenue par la méthode précédente, et connue dans les arts sous le nom de *potasse à la chaux*, n'est jamais bien pure,

mais on peut la purifier facilement au moyen de l'alcool. Le carbonate de potasse employé pour la préparation de la potasse contient, en effet, presque toujours des sels étrangers, solubles dans l'eau comme la potasse, et qui restent nécessairement mélangés avec cette substance. Ces sels sont insolubles dans l'alcool, tandis que la potasse se dissout en assez forte proportion dans ce liquide. On profite de cette propriété pour purifier la potasse à la chaux, en l'agitant avec de l'alcool assez concentré. On laisse reposer la liqueur; elle se partage bientôt en deux couches, celle qui occupe le fond du vase contient les sels étrangers, la couche supérieure, au contraire, est une dissolution alcoolique de potasse pure. On la décante, on l'évapore dans un alambic pour recueillir l'alcool, puis on la chauffe jusqu'au rouge naissant dans un vase d'argent. Il faut évaporer la dissolution de potasse le plus rapidement possible, afin que la vapeur qui se forme préserve la liqueur du contact de l'air, et empêche ainsi la potasse d'absorber de l'acide carbonique que l'atmosphère contient toujours. Purifiée par cette méthode, la potasse est bien débarrassée des sulfates et des chlorures que contient la potasse à la chaux, mais elle renferme une certaine quantité de carbonate. Ce résultat tient à ce que, sous l'influence de la potasse et de l'oxygène atmosphérique, une certaine partie de l'alcool se transforme en acide acétique, qui, se détruisant à son tour à une température plus élevée, donne de l'acide carbonique qui s'unit à l'alcali.

Le seul moyen d'obtenir de la potasse caustique chimiquement pure consisterait donc à faire réagir de la chaux pure sur une dissolution de carbonate de potasse également pure.

L'hydrate de potasse ainsi préparé se présente sous la forme d'une masse blanche; il fond vers 400. degrés. La potasse se volatilise à une température voisine de la fusion de l'argent; au rouge blanc, cette volatilisation est très-rapide. Elle jouit de propriétés alcalines très-prononcées; elle est très-caustique et attaque rapidement les matières organiques. Moulée en cylindres au moyen d'une lingotière, ainsi que le représentent les *fig. 143 et 144*; elle est connue dans les pharmacies sous le nom de *Pierre à cautère*. La potasse est très-avide d'eau; elle se dissout pour ainsi dire en toutes proportions dans ce liquide: on l'emploie souvent pour dessécher certains gaz et notamment l'ammoniaque, § 123.

Mise en contact avec l'eau, cette base dégage beaucoup de cha-

Fig. 143.



Fig. 144.



leur; il se produit dans cette circonstance une véritable combinaison : une dissolution aqueuse très-concentrée laisse déposer des cristaux représentés par la formule



Ce second hydrate, soumis à l'action de la chaleur, abandonne 4 équivalents d'eau et se trouve ramené à l'état de monohydrate.

§ 538. Il est facile de se rendre compte de la quantité d'eau que contient un échantillon de potasse; il suffit d'en chauffer un poids p avec un poids p' d'un acide sec, de l'acide borique par exemple : il se forme du borate de potasse anhydre. Si π représente ce poids, $(p + p') - \pi$ sera la quantité d'eau renfermée dans le poids p de potasse.

On peut encore déterminer la quantité d'eau contenue dans une potasse à l'aide d'un procédé qui consiste à transformer cette dernière en sulfate; pour atteindre ce but, on pèse aussi rapidement que possible un poids de potasse que l'on traite par un excès d'acide sulfurique : le bisulfate de potasse obtenu est évaporé avec beaucoup de soin dans un creuset de platine et calciné fortement afin de chasser l'eau et l'excès d'acide sulfurique. Le sulfate de potasse que l'on obtient est neutre; il a pour formule



En admettant que l'on connaisse la composition du sulfate de potasse, il sera facile de déterminer la quantité de cet alcali contenu dans le sulfate obtenu. Si l'on représente par P le poids de

l'hydrate de potasse employé, et par p le poids de la potasse que contient le sulfate, $P - p$ représentera la quantité d'eau renfermée dans l'hydrate.

CHLORURE DE POTASSIUM. Éq. = 74,5 ou 631,25.

§ 559. Ce composé peut s'obtenir directement. On sait en effet que le potassium brûle dans le chlore en produisant du chlorure de potassium. On l'obtient ordinairement en décomposant l'hydrate ou mieux le carbonate de potasse par l'acide chlorhydrique. Les soudes de varech et les cendres de-tabac en fournissent une assez forte proportion.

Le chlorure de potassium est incolore, sa saveur est amère et piquante. Il cristallise en cubes dont la densité est d'environ 1,84. Chauffé au rouge, il fond d'abord et se volatilise ensuite sans se décomposer.

100 parties d'eau en dissolvent....	29,2 à	0,0
„ „ „	34,5 à	19,3
„ „ „	43,6 à	52,4
„ „ „	50,9 à	79,6
„ „ „	59,3 à	109,6

Cinquante grammes de ce corps bien pulvérisé, mêlés avec 200 grammes d'eau dans un vase d'une capacité de 320 centimètres cubes, produisent un abaissement de température de 11°,4.

Il ne se dissout ni dans l'alcool, ni dans l'éther.

Il est représenté par la formule



Ce sel est souvent utilisé dans l'industrie en raison de sa facile transformation en sels de potasse par voie de double décomposition.

BROMURE DE POTASSIUM. Éq. = 119 ou 1487,5.

§ 560. Il ressemble beaucoup au composé précédent avec lequel il est isomorphe. Plus soluble à chaud qu'à froid. L'eau le dissout pareillement en produisant à la manière du chlorure de potassium un abaissement sensible de température.

Il est représenté par la formule



IODURE DE POTASSIUM. Éq. = 166 ou 2075,0.

§ 561. Le potassium forme avec l'iode un composé semblable au chlorure. Ce dernier est blanc, fusible à une température inférieure au rouge, volatil. Il se dissout en forte proportion dans l'eau. 100 parties de ce liquide en dissolvent 143 parties à la température de + 18 degrés. La dissolution est légèrement alcaline; elle fournit par l'évaporation des cristaux cubiques qui présentent quelquefois un assez grand volume.

Sa composition s'exprime par la formule



On peut l'obtenir soit en dissolvant de l'iode dans une dissolution concentrée de potasse jusqu'à ce que la liqueur se colore, évaporant à sec et calcinant le mélange d'iodate et d'iodure qui laisse finalement de l'iodure pour résidu; soit en saturant une dissolution de potasse par de l'acide iodhydrique et évaporant jusqu'à cristallisation.

Cet iodure peut dissoudre un grande quantité d'iode. Si l'on prend par exemple 1 partie d'iodure et 2 parties d'eau, la dissolution peut se charger d'une quantité d'iode deux fois plus grande que celle qui est contenue dans l'iodure. Si l'on étend d'eau, la moitié de l'iode se dépose en cristaux, et la dissolution ne contient plus qu'une quantité d'iode égale à celle de l'iodure. Ces composés sont désignés sous le nom de polyiodures.

L'iodure de potassium s'extrait par cristallisation des eaux mères de la soude de varech dans laquelle il existe tout formé.

§ 562. Le *fluor* forme avec le potassium un composé qui a pour formule



Ce dernier composé peut s'unir à l'acide fluorhydrique pour former un fluorhydrate de fluorure.

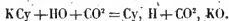
CYANURE DE POTASSIUM. Éq. = 65 ou 812,5,

§ 563. Le cyanure de potassium se fabrique sur une très-grande échelle en Angleterre.

On l'obtient en décomposant en vases clos le prussiate de po-

tasse par la chaleur, lessivant la masse refroidie et évaporant la dissolution à siccité.

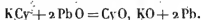
Il cristallise en cubes ou sous des formes dérivant du cube; il est isomorphe avec le chlorure de potassium. Abandonné à l'air humide, il répand une odeur cyanhydrique et laisse pour résidu du carbonate de potasse. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation



La dissolution de cyanure de potassium se transforme par une ébullition prolongée en formiate de potasse et ammoniacque. En effet, on a



Soumis à des influences oxydantes, le cyanure de potassium se change en cyanate



Cette puissance réductrice du cyanure de potassium le rend d'un emploi précieux dans l'analyse.

Ce sel se prépare en abondance à Newcastle en faisant passer un courant d'air chaud, débarrassé presque entièrement d'oxygène, à travers des cylindres verticaux en briques réfractaires chauffées au rouge et contenant du charbon de bois imprégné de carbonate de potasse.

SULFURES DE POTASSIUM.

§ 564. Le soufre forme avec le potassium au moins cinq combinaisons représentées par les formules



La première et la dernière combinaison ont été seules étudiées avec quelque soin; en traitant des sulfures, nous avons indiqué les moyens qu'on peut employer pour les obtenir.

§ 565. Le *phosphure de potassium* est solide, terne, de couleur chocolat; l'eau le transforme en potasse, en hydrogène phosphoré et en hydrogène. On l'obtient soit par l'union directe du phosphore et du potassium, soit en décomposant l'hydrogène phosphoré par ce métal.

§ 566. L'*arséniure de potassium* ressemble au composé précédent. Comme lui, on l'obtient directement par l'union de ses principes constituants. Comme lui, il décompose l'eau. L'hydrogène arsénié est un des produits de cette réaction.

§ 567. L'*azoture de potassium* s'obtient en décomposant à la chaleur rouge le gaz ammoniac sec par le potassium; on obtient d'abord



L'amidure formé se détruit à une température plus élevée en formant de l'azoture de potassium et en laissant dégager de l'ammoniaque. En effet, on a



Ce composé correspond, comme on le voit, à l'ammoniaque. Mis en contact avec l'eau, il la décompose en produisant de la potasse et de l'ammoniaque. On a, en effet,



SELS DE POTASSE.

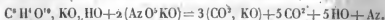
CARBONATE DE POTASSE. Éq. = 69 ou 862,5.

§ 568. Ce sel forme la plus grande partie des potasses du commerce. On extrait ces dernières de la cendre des végétaux qui croissent dans l'intérieur des terres. Ces cendres renferment des substances terreuses et des oxydes de fer et de manganèse qui ne se dissolvent pas dans l'eau. La partie soluble contient des carbonate, sulfate et phosphate de potasse, du chlorure de potassium et une faible proportion de carbonate de soude. Les carbonates alcalins proviennent de la combinaison de ces alcalis avec des acides organiques existant dans la sève des végétaux. Lorsqu'on brûle ces derniers, les acides organiques se détruisent en donnant de l'acide carbonique qui s'unit à la potasse et à la soude. En lessivant ces cendres et évaporant la dissolution à siccité, on obtient un résidu qui est connu sous le nom de *salin*; celui-ci, chauffé au rouge dans un four à réverbère, afin de brûler les matières charbonneuses qui auraient pu être entraînées, laisse une masse solide à laquelle on donne le nom de *potasse brute*, et qui est connue sous les déno-

minations de potasse d'Amérique, de potasse de Russie, de potasse de Dantzick, suivant qu'elle a été préparée dans l'un de ces pays.

Pour isoler le carbonate de potasse, on dissout de nouveau la masse dans l'eau, puis on concentre la dissolution. Les sels étrangers cristallisent les premiers; le carbonate de potasse reste dans l'eau mère : celle-ci fournit par l'évaporation la *potasse raffinée*. Mais il est très-difficile d'obtenir ainsi le carbonate de potasse pur; on est donc obligé d'employer dans les laboratoires une autre méthode. Celle-ci consiste à projeter dans une bassine chauffée au rouge un mélange de 2 parties d'azotate de potasse et de 1 partie de bitartrate de potasse. L'oxygène de l'acide azotique brûle l'hydrogène et le carbone de la matière organique, et la potasse de ces deux sels se combine à l'acide carbonique produit. Ce sel est très-déliquescent.

La formation du carbonate de potasse, par la réaction de ces matières, peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :



Crème de tartre.

La manière la plus sûre d'obtenir du carbonate de potasse pur consiste à décomposer par la chaleur l'oxalate de potasse.

Ce sel, qui possède une saveur acre et légèrement caustique, est déliquescent et très-soluble dans l'eau. Sa dissolution possède une réaction fortement alcaline. Sa dissolution saturée à chaud abandonne par le refroidissement des tables rhomboïdales dont la composition est exprimée par la formule



Le carbonate neutre de potasse est insoluble dans l'alcool. La température du rouge vif ne l'altère pas lorsqu'il est sec. Un courant de vapeur aqueuse le détruit à cette température en le transformant en hydrate de potasse.

§ 569. La valeur de la potasse du commerce dépend de la quantité de carbonate de potasse pur qu'elle contient. Il est donc important de pouvoir déterminer, par des moyens précis et expéditifs tout à la fois, cette valeur vénale. Nous allons décrire la méthode employée par Gay-Lussac pour déterminer exactement cette proportion.

Cette évaluation peut se faire très-facilement en se basant sur la différence de coloration que les acides sulfurique et carbonique impriment à la couleur bleue du tournesol. On sait, en effet, que l'acide carbonique fait passer la teinture de tournesol au rouge vineux, tandis que l'acide sulfurique lui communique une teinte d'un rouge vif. Si l'on colore en effet une dissolution de carbonate de potasse avec un peu de tournesol, et qu'on verse peu à peu dans cette dissolution de l'acide sulfurique, l'acide carbonique mis en liberté donne à la liqueur la première couleur; mais quand toute la potasse est combinée à l'acide sulfurique, il suffit d'une goutte de ce dernier acide pour faire passer la couleur au rouge vif.

Cela posé, on appelle *titre pondéral* d'un alcali brut le nombre de kilogrammes de matière alcaline pure qu'il renferme au quintal. Si donc on prend une quantité d'alcali telle, que si elle était pure elle exigeât 100 parties d'acide pour sa saturation, le nombre de parties d'acide employé pour saturer un même poids de potasse brute en exprimera le titre pondéral.

Or l'expérience démontre qu'il faut 50 grammes d'acide sulfurique monohydraté pour saturer 48^{gr},16 de potasse pure anhydre. Si donc on dissout, d'une part, les 50 grammes d'acide sulfurique dans une quantité d'eau telle, que la dissolution refroidie occupe un volume de $\frac{1}{2}$ litre; si, d'une autre part, on dissout 48^{gr},16 de potasse pure dans une quantité d'eau telle, que la dissolution occupe pareillement un volume de $\frac{1}{2}$ litre, on aura deux liqueurs qui se neutraliseront à volume égal. Si la dissolution de la potasse à essayer, préparée dans les mêmes conditions, n'exige que la moitié de son volume d'acide sulfurique pour être saturée, nous en concluons nécessairement qu'elle ne renferme que 50 pour 100 de potasse pure.

L'acide sulfurique employé pour cette épreuve doit être à son maximum de concentration, c'est-à-dire qu'il ne doit contenir qu'un seul équivalent d'eau, $\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$. Pour l'obtenir dans cet état, il faut distiller l'acide sulfurique concentré du commerce sur du sulfate de fer qui détruit les produits nitreux; l'opération étant fractionnée en trois parties, on sépare le premier tiers qui passe à la distillation, et l'on ne recueille que le tiers intermédiaire. On pèse exactement 100 grammes de cet acide sulfurique que l'on met dans un ballon, et l'on y ajoute de l'eau distillée de manière à former

exactement 1 litre. Cette dissolution, qui porte le nom d'*acide sulfurique normal*, est capable de neutraliser un volume égal de dissolution de potasse pure renfermant par litre 96^{gr},32.

Pour faire l'essai d'une potasse, on en prend un échantillon bien homogène, dont on pèse très-exactement 48^{gr},16 que l'on dissout dans l'eau; cette dissolution, qui est faite dans un ballon (fig. 145) avec le moins d'eau possible, est passée à travers un filtre afin de l'obtenir claire, et recueillie dans une éprouvette de $\frac{1}{2}$ litre (fig. 146). On rince ensuite le vase et le filtre avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que l'on ait atteint le trait de repère marqué sur l'éprouvette.

Fig. 145.



Fig. 146.



Fig. 147.



Fig. 148.



Fig. 149.



On prend 50 centimètres cubes de cette liqueur avec une pipette (fig. 147), on la verse dans un vase qui s'élargit vers le bas (fig. 148), en ayant soin de faire tomber la dernière goutte, puis on la colore avec de la teinture bleue de tournesol. On emplit alors une burette en verre (fig. 149) de la liqueur normale d'acide sulfurique, et on la fait tomber goutte à goutte dans la liqueur alcaline. On a soin de donner au vase un mouvement continu de rotation, afin de mêler les liquides. Les premières quantités d'acide versées ne produisent pas de changement sensible dans la liqueur, et il en est ainsi jusqu'à ce qu'on ait ajouté la moitié de la quantité d'acide nécessaire pour produire la saturation, ce qui tient à la formation d'un bicarbonate; à partir de ce terme, l'addition d'une seule goutte d'acide peut produire le rouge vineux. Quand la liqueur a pris cette teinte, on ajoute l'acide avec précaution, goutte à goutte, et aussitôt que la couleur pelure d'oignon

apparaît, on cesse cette addition; on lit alors sur la burette la division à laquelle on s'est arrêté. La différence entre cette division et le point de départ indiquera la quantité d'acide versé. La valeur de la potasse soumise à cet essai est proportionnelle à ce volume.

Cette méthode fort simple permet d'obtenir la richesse d'une potasse brute avec une assez grande précision.

§ 570. Le carbonate neutre de potasse peut absorber de l'acide carbonique et se transformer en bicarbonate. Il suffit, pour l'obtenir, de faire passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution de carbonate de potasse. Le bicarbonate en dissolution se transforme en sesquicarbonate à la température de l'ébullition. Desséché et chauffé davantage, il repasse à l'état de carbonate neutre.

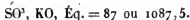
SULFATES DE POTASSE.

§ 571. L'acide sulfurique forme avec la potasse deux combinaisons définies : un sel neutre et un sel acide.

Le *sulfate neutre de potasse* cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces. Ces cristaux sont anhydres et ne contiennent que de l'eau d'interposition; ils décrépitent quand on les chauffe.

100 parties d'eau en dissolvent...	10,5 à + 13°
» » »	16,9 à + 42
» » »	26,3 à + 100

La solubilité de ce sel est représentée par une ligne droite. On le trouve mêlé au carbonate de potasse et au chlorure de potassium dans les cendres des végétaux terrestres. Il a pour formule



Il s'obtient par la réaction de l'acide sulfurique sur le carbonate de potasse.

Le *bisulfate de potasse* cristallise en fines aiguilles. Une haute température en chasse la moitié de l'acide sulfurique et le ramène à l'état de sulfate.

En ajoutant 1 équivalent d'acide sulfurique à 1 équivalent de sulfate de potasse et employant les deux matières en dissolution

dans l'eau, on obtient par l'évaporation à chaud du bisulfate anhydre $2\text{SO}^3, \text{KO}$, correspondant à $2\text{SO}^3, \text{HO}$.

En employant un excès d'acide sulfurique et abandonnant les liqueurs à l'évaporation spontanée pendant quelques jours, il se sépare du bisulfate hydraté $2\text{SO}^3, \text{KO}, \text{HO}$ qu'on peut formuler ainsi :



ce qui en fait un sulfate double de potasse et d'eau.

Le bisulfate anhydre cristallise en prismes et fond à 210 degrés. Le bisulfate hydraté cristallise en rhomboédres et fond à 197 degrés.

SULFITES DE POTASSE.

§ 572. L'acide sulfureux forme avec la potasse deux combinaisons définies : un sel neutre et un sel acide.

Le sel neutre s'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfureux à travers la potasse caustique ou carbonatée et évitant d'employer le gaz en excès.

Ce sel est blanc, décrépite lorsqu'on le chauffe et absorbe rapidement l'oxygène atmosphérique en se changeant en sulfate. Sa composition est exprimée par la formule



Il s'unit facilement à 2 équivalents d'eau; dans ce cas, il cristallise en octaèdres à base rhomboïdale.

Le bisulfite



qu'on prépare en faisant passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à refus dans une dissolution de potasse caustique ou de carbonate de potasse, peut être obtenu soit anhydre, soit en combinaison avec l'eau.

SILICATES DE POTASSE.

§ 573. La potasse s'unit à la silice en plusieurs proportions. Les silicates qui sont riches en alcali sont très-solubles dans l'eau; ceux qui contiennent beaucoup de silice s'y dissolvent, au contraire, en très-faible proportion.

La plus importante de ces combinaisons est celle qui porte le

nom de *verre soluble*. Ce composé jouit de quelques propriétés remarquables, et entre autres de celle de pouvoir être appliqué comme un vernis sur les bois et les tissus inflammables, et de les rendre incombustibles à la manière de quelques autres sels.

Pour l'obtenir, on soumet à l'action d'une haute température un mélange de 45 parties de sable blanc pur, 30 parties de carbonate de potasse, et 4 à 5 parties de charbon. Les matières doivent être d'abord bien mêlées, puis frittées et fondues ensuite dans un creuset réfractaire, jusqu'à ce que la masse soit liquidée et homogène. Le charbon est employé ici pour opérer la décomposition complète du carbonate de potasse.

Le verre brut ainsi obtenu est aussi dur que le verre commun. Il est d'un noir brun plus ou moins transparent sur les bords. Pour le dissoudre dans l'eau, il faut préalablement le réduire en poudre. On doit éviter l'accès de l'air, car une partie de la potasse pourrait s'emparer de l'acide carbonique contenu dans cet air, ce qui produirait un effet nuisible.

Quand la dissolution a atteint une densité de 1,24 à 1,25, elle est suffisamment concentrée et bonne pour l'usage. Concentrée davantage, elle devient visqueuse et se laisse étirer en fils comme du verre fondu. Quand la dissolution a été appliquée sur les corps, elle sèche rapidement à la température ordinaire et forme un enduit analogue au vernis. Cette propriété permet de l'employer comme moyen préservatif contre l'incendie; et, en effet, les matières qui sont revêtues de cet enduit éprouvent une véritable distillation, mais ne peuvent brûler avec flamme, ce qui empêche le feu développé sur un point de se propager au delà.

AZOTATE DE POTASSE. Éq. = 101 ou 1262,5.

§ 574. Ce sel est connu dans les arts sous les noms de *nitre* et de *salpêtre*. Il cristallise en longs prismes à six pans, terminés par des pyramides à six faces : ces cristaux s'accroissent quelquefois de manière à former des cannelures; ils ne contiennent point d'eau de cristallisation, et éprouvent la fusion ignée. Sa saveur est fraîche et piquante. Chauffé au rouge, il perd une portion de son oxygène, et laisse pour résidu de l'azotite. Si la température est portée au rouge vif et maintenue longtemps à ce point, il perd tout son oxy-

gène et se trouve ramené à l'état d'oxyde de potassium. Projeté sur des charbons ardents, il en active la combustion. C'est un oxydant très-énergique qu'on utilise fréquemment dans les laboratoires, en raison de sa propriété de fournir tout à la fois un alcali puissant et de grandes quantités d'oxygène.

L'azotate de potasse est très-soluble à chaud.

100 parties d'eau en dissolvent...	10,32 à 0,0
»	29,00 à 18,0
»	33,40 à 24,9
»	76,60 à 45,0
»	97,00 à 50,7
»	167,30 à 79,3
»	236,40 à 97,7

Au delà de cette température, l'eau le dissout pour ainsi dire en toutes proportions. Il n'est déliquescant que dans un air presque saturé d'humidité. L'alcool ne le dissout point.

L'azotate de potasse a pour formule



§ 575. Voyons maintenant comment les azotates se forment dans la nature, et par quels procédés on prépare le salpêtre. Il est bien évident aujourd'hui que la cause qui détermine la formation des azotates, et celle du salpêtre en particulier, est différente et varie suivant la nature des climats.

Quand un terrain humide contient tout à la fois des carbonates de chaux, de magnésie ou de potasse dans un grand état de division et des matières organiques azotées en décomposition, il se forme des azotates des bases qui existent dans le sol. On retrouve les mêmes azotates dans les murs de nos étables, de nos caves, de nos rez-de-chaussée où règne toujours une certaine humidité; le temps devient-il sec, le salpêtre amené à la surface par l'action de la capillarité vient s'y effleurir. L'Inde, l'Égypte, l'Espagne, etc., nous offrent des quantités plus ou moins considérables de ce sel effleuris à la surface du sol, surtout dans les temps de sécheresse qui succèdent aux pluies.

Comment les azotates se forment-ils dans les lieux dont nous venons de parler? C'est ce qu'on n'a pas encore expliqué d'une

manière complète. On remarque que ces sels prennent d'ordinaire naissance en présence de matières organiques en décomposition. Cependant il n'est pas encore démontré que celles-ci soient indispensables à la nitrification. Nous savons que l'acide azotique peut se produire directement sous l'influence de l'étincelle électrique. Les expériences de M. Kulmann nous ont appris pareillement qu'en faisant passer de l'ammoniaque et de l'air sur de la mousse de platine, ce produit prend encore naissance. Enfin il résulte d'expériences récentes de M. Cloëz, qu'un courant d'air débarrassé de vapeurs acides et ammoniacales, en passant sur des corps poreux, peut donner lieu, dans certains cas, à la formation de l'acide azotique et des azotates.

Quoi qu'il en soit, on a étudié les circonstances qui accompagnent d'ordinaire la nitrification, et l'on a reconnu qu'il fallait un terrain calcaire, que ce dernier devait être humide, et que la formation des azotates était favorisée par la présence des matières organiques en décomposition. Enfin, on a remarqué que la production de ces sels n'a lieu qu'à une certaine température; la plus favorable paraît être de 15 à 25 degrés.

Dans l'Inde et dans l'Amérique, on recueille les terres imprégnées d'azotate, on les lessive et on évapore la dissolution. Le nitre cristallise le premier, les eaux mères renferment une quantité notable d'azotate de chaux qu'on pourrait facilement transformer en salpêtre.

§ 576. On peut obtenir artificiellement le salpêtre en abandonnant à la décomposition spontanée, sous l'influence de l'air, des matières animales, après les avoir mêlées avec de la cendre et des terres calcaires. On peut employer à cet effet différentes dispositions; nous nous contenterons de décrire la méthode suivante : On établit, sous des hangars très-aérés, des tas ou mieux des murailles que l'on forme avec de la terre très-meuble, à laquelle on mêle des débris de matières animales et végétales, de la cendre et de la chaux; on allège la masse en y mêlant des branchages et de la paille. Ces murailles, qu'on dispose en forme de gradins, sont arrosées de temps en temps soit avec de l'urine, soit avec divers liquides renfermant en dissolution des matières azotées. Sous l'influence de l'air, les matières animales venant à se décomposer, l'acide azotique qui prend naissance par la combustion de l'ammo-

niaque se combine avec les alcalis, de manière à produire des azotates. L'air qui circule sous les hangars desséchant la surface des murailles, il s'ensuit qu'elles se recouvrent d'efflorescences nitrées. Lorsque le nitre est produit en quantité suffisante, ce qui demande environ deux à trois ans, on gratte la surface des murailles sur une certaine épaisseur, et l'on soumet ces débris à un lavage convenable.

§ 577. On peut également se procurer de grandes quantités de salpêtre par un lavage méthodique des vieux débris de démolitions, des plâtras salpêtrés, que l'on retire des parties inférieures des vieilles maisons.

Ce lessivage doit s'exécuter de telle sorte qu'on retire de ces matériaux le maximum de salpêtre tout en employant la moindre quantité d'eau possible, afin d'éviter l'évaporation de grandes masses de ce liquide, ce qui rendrait trop coûteuse l'extraction de ce produit.

A cet effet, on place dans un cuvier environ 1 mètre cube de plâtras que l'on a préalablement concassés, et l'on y ajoute une certaine quantité d'eau, 1 mètre cube par exemple, de manière à les imbibier complètement. Au bout de douze heures, on soutire, à l'aide d'une bonde placée à la partie inférieure du cuvier, tout le liquide qui veut bien s'écouler, environ 500 litres, et on le remplace par une nouvelle quantité d'eau, que l'on fait également écouler après un séjour de douze heures sur les plâtras qui ont déjà subi un premier lavage. Cette seconde quantité d'eau est remplacée par une troisième, par une quatrième, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le liquide que l'on retire ne renferme plus qu'une quantité de nitre insignifiante. On peut aller ainsi jusqu'à six lavages; alors on peut considérer l'opération comme terminée.

Si maintenant on a placé au-dessous du premier cuvier une série de cuiviers contenant des matériaux frais sur lesquels on versera successivement, et dans l'ordre qu'on les a obtenues, les différentes eaux de lavage, on arrivera à avoir une eau complètement saturée de nitre, et dont l'évaporation pourra se faire assez rapidement et à peu de frais à feu nu.

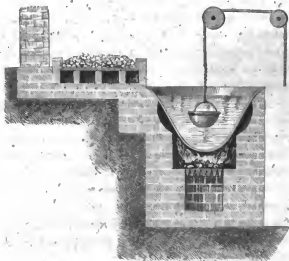
Les plâtras contiennent, outre les matières insolubles, de l'azotate de potasse, des azotates de chaux et de magnésie; de plus, des chlorures de potassium, de sodium, de calcium et de magnésium

qui sont entraînés par les lavages. Il faut maintenant éliminer ces chlorures et ramener tous les azotates à l'état de salpêtre. On y parvient en ajoutant aux lessives une certaine quantité de lait de chaux, qui décompose les sels magnésiens, puis une quantité convenable de carbonate ou de sulfate de potasse; sels qui produisent un précipité que l'on sépare en laissant éclaircir la liqueur et en la décantant ensuite.

On sépare encore les azotates étrangers en filtrant les eaux de lessivage à travers une couche de cendres de bois, qui contient à la fois du carbonate et du sulfate de potasse nécessaires à la transformation.

Le chlorure de calcium, en contact avec le sulfate ou le carbonate de potasse, ayant été transformé à son tour en chlorure de potassium, les liqueurs renferment donc de l'azotate de potasse et des chlorures de sodium et de potassium qu'il faut séparer. On y parvient en les soumettant à l'évaporation. Il se forme d'abord des dépôts de matières boueuses qu'on recueille dans un petit chaudron (*fig. 150*) maintenu suspendu au moyen d'une chaîne au

Fig. 150.



milieu de la chaudière. De temps en temps, on retire ce chaudron, on en vide les eaux, et l'on en extrait les matières terreuses, après

quoi on le replace de nouveau au milieu du liquide bouillant. Ces chlorures, n'ayant pas une solubilité sensiblement plus grande à chaud qu'à la température ordinaire, se déposent au fur et à mesure que le liquide se concentre. On reconnaît que cette liqueur est suffisamment concentrée, lorsqu'une goutte placée sur un corps froid se prend en masse par la cristallisation. On décante alors la liqueur dans des cristallisoirs où, par le refroidissement, il se dépose des cristaux d'azotate de potasse contenant encore des chlorures de potassium et de sodium.

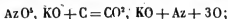
§ 578. L'opération qui consiste à séparer les chlorures du salpêtre, porte le nom de *raffinage*; on le pratique de la manière suivante : Pendant la première cristallisation du nitre, et au moment où la liqueur se refroidit, on l'agite constamment et jusqu'à complet refroidissement avec de grands rabots, afin de diviser les cristaux qui se déposent. Ces cristaux sont portés dans des vases qui présentent la forme de cônes renversés dont l'extrémité, percée d'un trou, permet aux eaux mères qui ont été retenues, de s'égoutter. On fait ensuite une dissolution saturée à froid de nitre pur dans l'eau, et on la verse sur le nitre brut. Cette dissolution, en entraînant les chlorures, laisse déposer, à la place, du nitrate de potasse; lorsque le liquide qui s'écoule n'est plus que du nitre pur, ce que l'on peut constater à l'aide de l'azotate d'argent, il ne reste plus qu'à soumettre ces petits cristaux à une nouvelle cristallisation, afin d'obtenir le nitre en pain, tel qu'on le trouve dans le commerce.

§ 579. Il importe quelquefois de déterminer la quantité d'azotate de potasse contenue dans un poids donné de nitre brut. On a recommandé divers procédés pour effectuer cette détermination; nous nous contenterons d'indiquer le suivant qu'on peut considérer comme un des meilleurs : On fait brûler 5 grammes d'azotate de potasse pur avec du charbon; on obtient de la sorte une quantité de carbonate qui exige un certain volume d'acide sulfurique faible pour se transformer en sulfate neutre de potasse. Cette première expérience faite, on brûle avec du charbon 5 grammes de nitre brut; l'azotate de potasse qu'il contient se transforme en carbonate; les chlorures ne sont point altérés. On dissout ce mélange dans l'eau, et l'on ajoute peu à peu à la dissolution, colorée par quelques gouttes de tournesol, de l'acide sulfurique au même

degré de concentration que le précédent; la quantité d'acide sulfurique employée est proportionnelle à la quantité de carbonate de potasse pur existant dans le mélange, et, par suite, au poids d'azotate de potasse qui se trouvait dans le nitre brut. Le dosage du nitre pur se trouve ainsi ramené à un essai alcalimétrique.

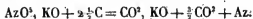
§ 580. L'azotate de potasse est décomposé par le charbon. Les produits formés varient avec les proportions de matières employées.

Si l'on prend 1 équivalent de nitre et 1 de charbon, on a



il se produit ici 5 volumes de gaz.

Si l'on emploie 2 $\frac{1}{2}$ équivalents de charbon, on a



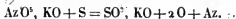
On obtient encore ici 5 volumes de gaz permanents; mais la combustion étant beaucoup plus vive que dans le premier cas et la chaleur produite plus grande, la force expansive développée par la dilatation des gaz est plus considérable.

Enfin, si l'on emploie 4 équivalents de charbon, on a



Il se produit dans ce dernier cas 8 volumes de gaz; mais la combustion étant beaucoup moins active que dans les deux cas précédents, la force expansive est plus faible.

Le soufre décompose aussi l'azotate de potasse à chaud; on a



Ce mélange est plus combustible que les précédents, mais il développe moins de gaz. Il ne se produit en effet ici que 4 volumes de produits gazeux. En doublant la proportion de soufre, on a



Ici, comme précédemment, il ne se produit que 4 volumes de gaz; mais la température qui se développe est plus considérable.

Les mélanges de nitre et de charbon produisent donc un plus grand volume de gaz permanent que les mélanges de nitre et de soufre; mais ces derniers sont plus combustibles.

En faisant un mélange de 3 parties de nitre, 2 de potasse et

1 de soufre, on obtient une poudre qui fulmine avec la plus grande force lorsqu'on la chauffe à une température un peu supérieure à la fusion du soufre. Il se forme probablement tout d'abord un sulfure de potassium, qui est combustible à une température plus basse que le soufre lui-même et qui, se répandant dans toute la masse, décompose instantanément l'acide azotique.

§ 581. En associant le nitre, le soufre et le charbon dans des proportions convenables, on obtient des mélanges fort importants auxquels on donne le nom de *poudre*, dont les usages sont bien connus de tout le monde. Le nitre et le soufre, qui sont employés dans la fabrication de ces mélanges, doivent être très-purs. Le premier doit être exempt de chlorures, qui rendraient la poudre déliquescente et détruiraient bientôt ses propriétés. On doit préférer le soufre distillé en masse à la fleur de soufre non lavée, qui retient toujours des acides sulfureux et sulfurique.

Tous les charbons ne sont pas également propres à la fabrication de la poudre. Il faut que l'échantillon dont on fait usage brûle presque sans résidu, qu'il soit léger, sec et facile à pulvériser. Le charbon de bourdaine est celui qu'on préfère dans les poudreries françaises. On emploie des branches ou des parties de branches refendues d'environ 2 centimètres de diamètre. La carbonisation s'exécute dans des fosses ou des fours, quelquefois par distillation dans des cylindres de fonte.

Le charbon obtenu dans les cylindres sert à la préparation de la poudre de chasse. Il a subi plutôt une torréfaction qu'une calcination, aussi renferme-t-il encore une quantité notable d'hydrogène. La poudre qui résulte de l'emploi de ce charbon est brisante et ne saurait convenir pour le service des bouches à feu.

La poudre la plus convenable pour une arme donnée est celle qui, brûlant d'une manière complète dans le temps que le projectile met à parcourir l'âme de la pièce, lui imprime non d'une manière brusque, mais progressive, toute la force de projection dont elle est susceptible.

Indépendamment des causes précédentes dont l'influence sur la qualité de la poudre est incontestable, il en est quelques autres dont les effets sont bien constatés : ce sont la forme et la ténuité du grain, le lissage qu'il peut recevoir, et surtout la densité qu'on donne à la pâte.

De là quatre espèces de poudre employées en France, qui sont formées des proportions suivantes :

	Poudre de guerre.	Poudre de chasse.	Poudre de mîqs.	Poudre de traite.
Nitre.....	75,0	78	65	62
Charbon.....	12,5	12	13	18
Soufre.....	12,5	10	20	20
	100,0	100	100	100

§ 582. On emploie pour cette fabrication trois procédés désignés sous les noms de procédés *des pilons*, *de la poudre ronde* et *des meules*. Nous ne ferons en quelque sorte que les indiquer.

Le procédé *des pilons*, qui est le plus ancien, est encore celui qu'on suit préférablement comme donnant des poudres de meilleure qualité.

Les mortiers qui servent à cette fabrication, disposés sur deux rangées de douze chaque, sont creusés dans une pièce de bois de chêne, et le pilon, qui est également en bois de même nature, est mis en mouvement par une roue hydraulique.

On met dans chaque mortier 1^k,250 de charbon que l'on arrose de 1 litre d'eau environ, puis on fait marcher le pilon; au bout de trente minutes, on arrête la marche et l'on mélange les trois matières avec la main, en ayant soin de les arroser de nouveau avec $\frac{1}{2}$ litre d'eau. L'opération doit durer quatorze heures, en ayant soin de remuer la masse d'heure en heure avec une curette en cuivre. La pâte sortie du mortier est grenée et soumise à la dessiccation à l'air libre ou par le moyen d'une chaleur artificielle.

Le procédé *de la poudre ronde* consiste à triturer ensemble, dans des tonnes en fer, 12,5 parties de soufre et 12,5 de charbon; lorsque ces deux matières sont suffisamment triturées, on y ajoute 75 parties de nitre, et l'on en fait un mélange très-intime. En sortant des batteries, la matière est sous forme de petits morceaux de la grosseur d'une noix. On achève de la réduire en grains par une méthode toute semblable à celle dont on se sert pour grenier les poudres fabriquées par le procédé des pilons. Dès que cette opération est terminée, on procède à l'égalisage, au lissage et au séchage dans des appareils convenablement appliqués.

Dans le procédé *des meules*, on fait subir au charbon et au sou-

fre une trituration préliminaire en les introduisant dans des tonneaux qui renferment des gobilles de bronze et auxquels on imprime un mouvement de rotation très-rapide. Lorsque la trituration est terminée, que la poudre est impalpable et homogène, on ajoute au mélange le salpêtre, et l'on recommence de nouveau la trituration dans un mélangeoir convenable. La durée de cette seconde opération est de douze heures. La matière étant arrosée d'eau est portée sous des meules qui achèvent de la mélanger et la rendent compacte. Cette pâte sert à la fabrication de la poudre de chasse.

La poudre, réduite en *grains* et *égalisée*, est soumise ensuite à l'opération du *séchage*.

On fait subir, en outre, à la poudre de chasse une opération qui porte le nom de *lissage*; son but est de donner à la poudre une surface polie et brillante qui augmente sa densité, et assure sa conservation.

§ 583. La poudre peut s'enflammer par le choc ou par une élévation brusque de température.

L'étincelle électrique peut également enflammer la poudre. Quand on la soumet à l'action de la chaleur, les résultats peuvent varier. Si la poudre est exposée au contact d'un corps incandescent, elle prend feu tout à coup et détone. C'est l'effet que produisent les globules de fer incandescents que la pierre à fusil détache de la batterie. Mais il ne faudrait pas conclure de là que la poudre peut prendre feu très-facilement : il faut réellement porter au rouge un point quelconque du tas qu'il s'agit d'enflammer.

Les produits de la détonation de la poudre sont assez nombreux : les uns sont gazeux, les autres sont solides. Les premiers se composent d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'azote, de vapeur d'eau, d'un peu d'acide sulfhydrique; il reste pour résidu du sulfure de potassium. Ainsi les éléments de la poudre se transforment par la détonation en gaz dont la température est très-élevée, ce qui explique la détonation et les effets si puissants de cette substance.

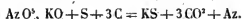
D'après Gay-Lussac, de 1 litre de poudre pesant 900 grammes on retire 450 litres de gaz à 0 degré et à 0^m,760. Ces expériences ont été faites en laissant tomber grain à grain la poudre essayée dans un tube rougi disposé pour recueillir les gaz. Pour que ces résultats pussent exprimer la puissance réelle de la poudre, il fau-

draît tenir compte de l'élévation de température qui a lieu au moment de la détonation.

Il est facile, du reste, de déterminer par le calcul, d'une manière approximative, le rapport existant entre le volume de la poudre et celui des gaz qu'elle fournit par sa détonation. Les poids respectifs de nitre, de charbon et de soufre qu'on fait entrer dans la composition de la poudre employée dans les armes s'approchent beaucoup du dosage :

Nitre.....	74,8
Carbone.....	13,3
Soufre.....	11,9
	100,0

qui correspond à 3 équivalents de charbon pour 1 équivalent de soufre et d'azotate de potasse. Si la combustion d'un pareil mélange se faisait d'une manière normale, on n'obtiendrait pour résidu que du sulfure de potassium; les produits gazeux se composeraient uniquement d'azote et d'acide carbonique. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :



Or on peut déduire facilement de cette équation le volume de gaz produit par 1 volume de ce mélange. En effet, supposons pour un moment que la densité de la poudre soit égale à celle de l'eau, ce qui s'éloigne peu de la réalité, et remplaçons les différents symboles de cette équation par leurs valeurs numériques, nous trouvons que :

135 grammes de poudre ou 0^m,135 dégagent 14 grammes d'azote, soit 11^m,20 + 66 grammes d'acide carbonique, soit 33^m,4; ce qui fait en tout 44^m,6 de gaz permanents.

Si maintenant nous posons la proportion

$$0^{\text{m}},135 : 44^{\text{m}},6 :: 1 \text{ litre de poudre} : x,$$

nous trouvons

$$x = 330.$$

D'où l'on voit que 1 litre de poudre fournit 330 litres de gaz à la température de 0 degré et sous la pression de 0^m,760. Si l'on ad-

met maintenant qu'à la haute température développée par la combustion de la poudre le mélange occupe un volume triple, on voit que 1 litre de poudre sera bien près de donner 1000 litres ou 1 mètre cube de gaz. On comprend dès lors les effets balistiques que peut produire un semblable mélange.

§ 584. *Analyse de la poudre.* — Pour analyser la poudre on commence par déterminer la quantité d'eau qu'elle renferme, résultat qu'on atteint facilement en la soumettant à une température de 100 degrés dans un tube traversé par un courant d'air sec, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids.

La proportion de nitre s'obtient en épuisant par l'eau un poids de poudre desséchée. Ces eaux de lavage sont évaporées à sec, et le résidu est fondu à une douce chaleur.

Pour séparer le soufre du charbon, on peut employer diverses méthodes.

1°. Le résidu provenant du lavage de la poudre est séché, puis introduit dans un tube de verre où l'on a soufflé deux boules assez rapprochées et qu'on fait traverser par un courant d'hydrogène sec. En chauffant convenablement, on volatilise le soufre, qui de la première boule passe dans la seconde. Dès qu'il ne se vaporise plus de soufre, on cesse de chauffer, on laisse refroidir l'appareil et l'on pèse le charbon; la différence fait connaître le poids du soufre. Cette méthode ne donne que des nombres approximatifs.

Il est plus exact d'épuiser le mélange de soufre et de charbon desséchés par du sulfure de carbone dissous dans l'alcool ou l'éther.

Le charbon ainsi séparé ne représentant pas du carbone pur, il est nécessaire d'en opérer la combustion dans l'appareil dont on se sert pour les analyses organiques. Cette analyse présente surtout de l'importance dans le cas des poudres faites avec des charbons roux qui renferment une proportion appréciable d'hydrogène et d'oxygène, dont la présence exerce une grande influence sur la combustibilité de la poudre.

Lorsqu'on se propose de doser directement le soufre, il convient d'employer la méthode imaginée par M. Gay-Lussac, qui consiste à transformer ce corps en sulfate de potasse, au moyen d'un mélange de nitre et de carbonate de potasse. Comme la réaction du nitre sur le soufre et le charbon déterminerait une déflagration beaucoup trop vive, on modère l'action en ajoutant au mélange

un excès de sel marin qui joue le rôle de corps inerte en divisant la matière.

Le mélange des matières est chauffé jusqu'au rouge dans un creuset. La matière refroidie est reprise par l'eau, puis par l'acide azotique qui décomposera le carbonate alcalin, ainsi que l'azotite qui se forme dans la réaction. La liqueur présentant une légère réaction acide est alors précipitée par l'azotate de baryte; on obtient ainsi du sulfate de baryte insoluble, dont le poids fait connaître celui du soufre. Il suffit à cet effet de poser la proportion suivante :

$$116,5 : 16 :: p : x.$$

AZOTITE DE POTASSE. Éq. = 85 ou 1062,5.

§ 585. Ce sel peut s'obtenir, soit en mettant une dissolution concentrée de potasse en présence d'un mélange d'un volume d'oxygène et de deux volumes de bioxyde d'azote; soit en faisant passer à travers une lessive alcaline le mélange gazeux qui se dégage lorsqu'on traite l'amidon par l'acide azotique; soit enfin en soumettant à une calcination ménagée l'azotate de potasse qui, dans cette circonstance, perd, ainsi que nous l'avons vu plus haut, le tiers de son oxygène, en se changeant en azotite.

Quel que soit le procédé dont on ait fait usage, c'est un sel déliquescent qui cristallise avec difficulté. Les acides le décomposent avec dégagement de vapeurs rutilantes.

NITROSULFATE DE POTASSE.

§ 586. Le bioxyde d'azote est absorbé par le sulfate de potasse à une température de -10 à -20 degrés, en produisant un sel particulier, le *nitrosulfate de potasse*. Si au lieu de faire réagir le bioxyde d'azote sur le sulfite alcalin à ces basses températures, on opère à la température ordinaire, il se produit du sulfate de potasse, en même temps qu'il se dégage du protoxyde d'azote pur, dont le volume est égal à la moitié de celui du bioxyde employé.

Le nitrosulfate de potasse se présente sous la forme de prismes hexagones irréguliers semblables aux cristaux d'azotate de potasse.

Sa dissolution aqueuse se décompose spontanément à froid;

cette décomposition est presque instantanée lorsqu'on fait intervenir la chaleur.

La composition du nitrosulfate de potasse est exprimée par la formule



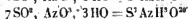
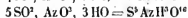
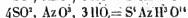
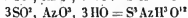
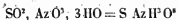
L'acide nitrosulfurique ne paraît susceptible de s'unir qu'aux bases alcalines. En effet, lorsqu'on verse une dissolution de nitrosulfate de potasse dans un sel terreux ou métallique, il se produit immédiatement des sulfates et il se dégage du protoxyde d'azote.

SELS SULFAZOTÉS.

§ 587. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux à travers une dissolution concentrée d'azotite de potasse, on engendre une série de sels fort curieux dont on doit la découverte à M. Fremy. Ceux-ci résultent de la réunion de la potasse avec des acides qui renferment de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de l'azote.

Ces composés, qui ne présentent aucune des propriétés caractéristiques des principes qui leur ont donné naissance, se rapprochent par la mobilité de leurs éléments des produits de la nature organique.

Le groupement quaternaire qui constitue les acides sulfazotés n'est stable qu'en présence d'une base organique : aussi détruit-on ces composés lorsqu'on cherche à les isoler ou même à les unir à des bases moins puissantes que la potasse. L'action directe de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse donne naissance à des termes nombreux qu'on peut formuler de la manière suivante :



Le troisième, le quatrième, le cinquième et le huitième terme de cette série ont seuls été isolés. Ces composés sont tous polybasi-

ques et prennent plusieurs équivalents de base pour former des sels neutres.

Les sels formés par ces acides peuvent se modifier sous l'influence de certains réactifs et donner naissance à quelques composés nouveaux.

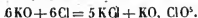
Les acides sulfazotés présentent cette propriété curieuse et tout à fait caractéristique de se dédoubler sous l'influence d'une légère chaleur ou par l'action de l'eau bouillante en acide sulfurique et ammoniaque. Suivant la nature du sel que l'on considère, cette décomposition est accompagnée d'un dégagement d'oxygène ou d'acide sulfureux.

Les éléments qui constituent ces intéressants produits se trouvent dans un état d'équilibre instable et tendent, sous les influences les plus faibles, à revenir finalement à un état définitif, qui est celui du sulfate d'ammoniaque.

Nous ne saurions entrer dans de plus grands détails à l'égard de ces produits si dignes d'intérêt sans sortir entièrement du cadre de cet ouvrage.

CHLORATE DE POTASSE. Éq. = 122,5 ou 1531,25.

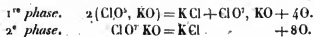
§ 588. On obtient ce sel en faisant passer un courant de chlore jusqu'à refus dans une dissolution concentrée de potasse (*fig. 151*). La réaction peut s'expliquer de la manière suivante :



Il cristallise en lames hexagonales d'un aspect nacré. Il ne s'altère pas à l'air. Ce sel est insoluble dans l'alcool.

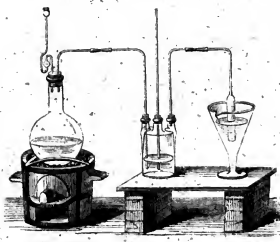
100 parties d'eau en dissolvent....	3,33 à 0,0
»	18,96 à 49,0
»	60,40 à 104,78

Chauffé, il fond à une température d'environ 400 degrés. A une température plus élevée, il se décompose en chlorure de potassium, perchlorate de potasse et oxygène. A une température plus élevée encore, le perchlorate se détruit à son tour en oxygène et chlorure de potassium. Ces décompositions peuvent s'exprimer de la manière suivante :



Quand on broie dans un mortier un mélange de chlorate de po-

Fig. 151.



tasse et de soufre, il détone par portion. La détonation est bien plus vive quand on frappe ce mélange avec un marteau sur une enclume. Un mélange de chlorate de potasse et de sulfure d'antimoine détone avec une très-grande violence, si, après l'avoir enfermé dans du papier, on le frappe avec un marteau.

Les applications du chlorate de potasse sont très-restreintes. On a essayé de faire entrer de petites quantités de ce sel dans la poudre, mais on fut bientôt forcé d'y renoncer en raison des propriétés brisantes qu'il lui communique. On l'emploie dans les laboratoires pour préparer l'oxygène. Il a servi pendant quelque temps à la confection de certains briquets qui étaient très-répandus et qui étaient basés sur l'action réciproque de l'acide sulfurique et du chlorate de potasse.

On forme une pâte avec 30 parties de chlorate de potasse et de l'eau gommée à laquelle on ajoute 10 parties de fleur de soufre et du benjoin en poudre, du cinabre ou de l'indigo pour colorer le mélange. On trempe l'extrémité de chaque allumette dans cette pâte et on la laisse sécher. En les plongeant ensuite dans de l'acide sulfurique, la pâte s'enflamme, et bientôt après la matière organique elle-même prend feu.

On l'emploie aujourd'hui pour la fabrication des allumettes à friction. (Voir § 139.)

HYPOCHLORITE DE POTASSE. Éq. = 90,5 ou 1131,25.

§ 589. Ce sel possède un odeur qui rappelle celle de l'acide hypochloreux. Il est très-peu stable; détruit les substances organiques, et décolore toutes les matières colorantes.

On l'obtient en faisant passer un excès de chlore dans une dissolution étendue de potasse, il est alors accompagné de chlorure de potassium. Ce mélange, employé pour détruire les matières colorantes, est connu dans les arts sous le nom d'*eau de javelle*.

CYANATE DE POTASSE. Éq. = 81 ou 1012,50.

§ 590. Ce sel cristallise en lames minces qui présentent une grande ressemblance avec le chlorate de potasse. Les cristaux qui sont anhydres, possèdent une saveur fraîche. Il supporte une chaleur rouge sans se décomposer, lorsque la calcination est faite à l'abri de l'air humide.

L'ébullition avec l'eau le décompose, du carbonate d'ammoniaque se dégage, et l'on obtient pour résidu du carbonate de potasse : c'est ce qu'exprime l'équation.



Bouilli avec une dissolution de sulfate d'ammoniaque, le cyanate de potasse se décompose en donnant naissance à de l'urée qu'on peut isoler en évaporant la liqueur à sec et reprenant le résidu par l'alcool.

Ce sel se prépare facilement, d'après M. Wöhler, en chauffant au rouge naissant un mélange bien intime de cyanoferrure de potassium, de carbonate de potasse et de peroxyde de manganèse.

On mêle intimement 6 parties de cyanoferrure préalablement desséché avec 2 parties de carbonate de potasse anhydre et 8 parties de peroxyde de manganèse finement pulvérisé. On chauffe le mélange dans une poêle à la température du rouge sombre, jusqu'à ce qu'une petite quantité de matière dissoute dans l'eau ne produise plus de bleu de Prusse avec les sels de peroxyde de fer. On laisse alors refroidir la masse, on la pulvérise et on l'épuise par

de l'alcool à 80 centièmes bouillant. Par le refroidissement, le cyanate se dépose en cristaux. Ce sel doit être conservé dans des flacons bien secs : sans cette précaution il se décomposerait, ainsi que nous l'avons vu plus haut, en carbonates de potasse et d'ammoniaque.

CARACTÈRES DES SELS DE POTASSE.

§ 591. Les sels de potasse se reconnaissent aux caractères suivants :

Ils forment avec l'acide tartrique un précipité blanc de bitartrate de potasse. Pour que l'expérience réussisse, il ne faut pas employer des dissolutions trop étendues.

L'acide hydrofluosilicique fait naître dans ces dissolutions un précipité gélatineux qui ne paraît pas sensible dans le premier moment.

Avec l'acide perchlorique, on obtient un précipité blanc de perchlorate de potasse.

Une dissolution concentrée de sulfate d'alumine forme avec une dissolution également concentrée d'un sel de potasse un précipité blanc cristallin qui est de l'alun.

Le chlorure de platine donne un précipité jaune qui est un sel double de platine et de potassium ; ce précipité est insoluble dans l'alcool.

Au chalumeau, les sels de potasse colorent en violet l'extrémité de la flamme extérieure. Cette coloration est masquée par la moindre trace de sels de soude.

CHAPITRE TRENTE-DEUXIÈME.

SODIUM. — LITHIUM.

Extraction et propriétés du sodium. — Oxydes de sodium. — Chlorure de sodium. — Description sommaire des différents procédés employés pour l'extraction du chlorure de sodium. — Carbonates de soude. — Soude artificielle. — Bicarbonate. — Sesquicarbonate de soude. — Borate de soude. — Silicates de soude. — Verres. — Verre à gobeletterie. — Verre à vitres. — Verre à bouteilles. — Cristal. — Strass. — Émail. — Dévitrification. — Recuit. — Altérations du verre. — Phosphates de soude. — Sulfates de soude. — Azotate de soude. — Caractères des sels de soude. — Lithium. — Oxyde de lithium anhydre et hydraté. — Chlorure. — Sulfate. — Caractères des sels de lithine.

SODIUM. Éq. = 23 ou 287,5.

§ 592. C'est l'un des métaux que la nature nous offre en plus grande abondance ; en effet, on le rencontre, d'une part, à l'état de silicate dans certaines roches, et dans l'eau de la mer à l'état de chlorure de sodium. Ce même chlorure de sodium existe à l'état d'amas considérables dans certaines localités formant des bancs immenses : on lui donne, dans ce cas, le nom de *sel gemme*.

Les procédés de préparation du sodium sont en tous points semblables à ceux que nous avons décrits, dans le chapitre précédent, pour l'extraction du potassium ; il est cependant moins facile à produire dans le canon de fusil, à cause de la moindre volatilité de son hydrate. Si l'on a recours au procédé de Brunner, il n'est pas nécessaire d'employer du tartrate de soude ; le mélange se prépare en faisant une dissolution de carbonate de soude dans le moins d'eau possible, et y ajoutant le tiers environ de son volume de charbon de bois finement pulvérisé, on en fait une pâte bien homogène que l'on dessèche ensuite. On ajoute au mélange, quand il est bien sec, une certaine quantité de charbon de bois en petits morceaux, afin de rendre la masse poreuse, après quoi on

l'introduit dans la bouteille en fer. Le sodium étant plus volatil que le potassium, la température n'a pas besoin d'être portée aussi haut.

§ 593. Le procédé de préparation du sodium a reçu dans ces derniers temps de M. Deville une modification qui permet de retirer d'un poids donné de carbonate de soude une quantité de métal plus considérable. Au lieu d'employer le mélange qui a été indiqué plus haut, il prend du carbonate de soude desséché, auquel il ajoute de la houille réduite en poudre fine, dans la proportion de 45 pour 100 du mélange.

La température nécessaire à la production du sodium n'est pas aussi élevée qu'on se le figure; une bouteille à mercure peut servir un grand nombre de fois, et n'est nullement altérée par l'opération, si on lui applique le lut que MM. Gay-Lussac et Thénard recommandent dans la préparation du potassium par leur procédé. Le sodium distillant plus facilement que le potassium, on peut employer l'appareil de MM. Dony et Maresca, avec cette seule modification qu'au lieu d'être ouvert dans toute sa largeur, il est presque entièrement fermé et ne possède qu'une légère ouverture qui permet aux gaz produits de se dégager.

Dans la préparation en grand du sodium, il est essentiel d'employer le charbon en léger excès, et surtout d'y ajouter une matière inerte pour diviser la masse. Cette matière peut être du carbonate de chaux.

Le mélange se fait dans les proportions suivantes :

Carbonate de soude.....	717
Charbon.....	175
Carbonate de chaux.....	108
	1000

On prend le carbonate de soude desséché, le charbon et la craie pulvérisés, on en fait une pâte sèche avec de l'huile, et l'on calcine dans une bouteille à mercure coupée qui sert de creuset et que l'on bouche convenablement. La matière grise et poreuse qui provient de cette calcination est concassée, puis introduite dans l'appareil, et chauffée comme dans la préparation du potassium. En employant un mélange de 1400 grammes de matière, on peut obtenir 400 grammes de sodium brut. Il reste pour résidu, dans la bouteille, de la chaux et du charbon.

Comme le sodium s'altère à l'air et qu'il décompose l'eau même aux plus basses températures en absorbant son oxygène, on est obligé de le conserver, à la manière du potassium, dans des flacons entièrement remplis d'huile de naphte, composé qui ne contient que de l'hydrogène et du carbone.

§ 594. Le sodium ressemble beaucoup au potassium par ses caractères physiques. Il est d'un blanc éclatant, à reflets métalliques : à la température ordinaire, il est mou et très-malléable : on peut le couper très-facilement ; sa coupure présente un éclat métallique très-vif, qui ne tarde pas à s'altérer au contact de l'oxygène de l'air, mais moins rapidement que le potassium. Il se ramollit à 50 degrés, à 90 degrés il se liquéfie ; à l'état liquide il peut être coulé au contact de l'air sans subir d'altération. On sait que, dans les mêmes circonstances, le potassium s'oxyde très-rapidement. Il bout à la chaleur rouge, et se volatilise à une température moins élevée que le potassium.

Mis en contact avec l'eau, le sodium s'oxyde très-rapidement, mais la température dégagée n'est pas suffisante pour enflammer l'hydrogène mis en liberté. On peut néanmoins produire son inflammation en empêchant le globule fondu de se mouvoir à la surface du liquide ; il suffit pour cela de le placer sur une solution aqueuse de gomme épaissie ou sur des doubles de papier joseph humide percés, en leur centre, d'un trou dans lequel on verse de l'eau.

La densité du sodium est plus grande que celle du potassium ; elle est égale à 0,972.

Le sodium s'allie facilement au potassium. 1 partie de sodium et de 1 à 10 parties de potassium, donnent un alliage encore liquide à 0 degré, qui présente l'aspect du mercure.

§ 595. On connaît deux combinaisons formées par le sodium avec l'oxygène : ces deux combinaisons correspondent à celles du potassium, et se préparent de la même manière ; elles sont représentées de la manière suivante :

Protoxyde de sodium = NaO , Peroxyde = NaO^2 .

Ces composés ne présentant aucun intérêt, nous nous contenterons d'en signaler l'existence.

L'hydrate de soude s'obtient, à la manière de l'hydrate de potasse, en traitant le carbonate de soude par la chaux. On reconnaît

aux mêmes caractères que l'opération est terminée. La combinaison, amenée sous forme solide par l'évaporation et la fusion, présente le même aspect que l'hydrate de potasse. Cet hydraté possède une propriété qui peut permettre néanmoins de le distinguer de l'hydrate de potasse; exposé à l'air, il en attire l'humidité et tombe en déliquescence, mais ensuite il absorbe l'acide carbonique de l'air et passe à l'état de carbonate de soude qui s'effleurit. La potasse, dans les mêmes circonstances, reste toujours liquide, parce que le carbonate de potasse qui se produit est lui-même très-déliquescent.

§ 596. Le sodium forme avec le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène, etc., une série de combinaisons dont une seule présente de l'importance, c'est le chlorure de sodium.

CHLORURE DE SODIUM. Éq. = 58,5 ou 731,25.

§ 597. Le chlorure de sodium cristallise en cubes comme le chlorure de potassium. Il est anhydre, et les cristaux sont très-petits quand il se dépose d'une dissolution chaude; ils sont plus volumineux lorsqu'il se sépare par l'évaporation spontanée. Lorsqu'il cristallise d'une dissolution refroidie jusqu'à -12 degrés, il retient de l'eau de cristallisation et affecte la forme de prismes; les cristaux ont alors pour formule



Soumis à l'action de la chaleur rouge, le sel décrépite d'abord et fond ensuite sans éprouver de décomposition.

La solubilité de ce sel dans l'eau croît faiblement avec la température. Sa courbe de solubilité est représentée par une ligne droite très-peu inclinée sur l'axe des températures.

100 parties d'eau dissolvent...	35,8	de sel à	13,0
»	»	35,9	» 16,0
»	»	37,1	» 59,9
»	»	40,4	» 109,0

Le chlorure de sodium ne s'altère pas à l'air dans les circonstances ordinaires, mais il est déliquescent quand l'hygromètre marque plus de 86 degrés. Le sel du commerce est presque toujours humide: cela tient à ce qu'il renferme du chlorure de ma-

gnésium, et un peu de chlorure de calcium, composés qui tous deux sont doués d'une très-grande affinité pour l'eau.

§ 598. Le chlorure de sodium existe en très-grande abondance dans la nature; on le retire des eaux de la mer, et c'est à cette origine qu'il doit son nom de *sel marin*. On le rencontre encore dans le sein de la terre, où il constitue des amas considérables connus sous le nom de *sel gemme*.

L'eau de la mer contient en moyenne :

Chlorure de sodium.....	2,50
Chlorure de magnésium.....	0,35
Sulfate de magnésie.....	0,58
Carbonates de chaux et de magnésie..	0,02
Sulfate de chaux.....	0,01
Eau.....	96,54
	100,00

Elle renferme, en outre, de très-faibles proportions de bromures et d'iodures.

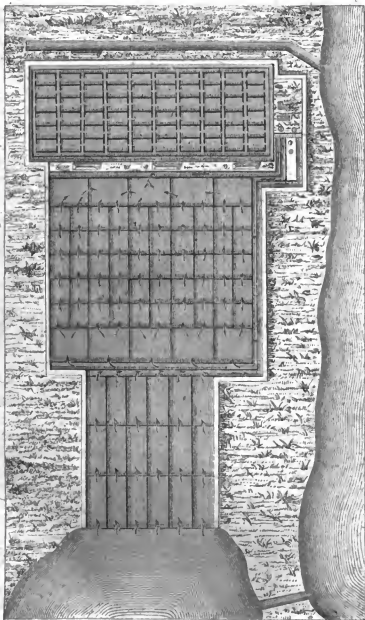
On emploie deux procédés distincts pour extraire le chlorure de sodium des eaux de la mer. Le premier consiste à soumettre ces eaux à l'évaporation spontanée; le second, qui n'est employé que dans les contrées où règne un froid très-vif pendant une certaine partie de l'année, consiste à abandonner ces mêmes eaux à une basse température qui sépare une partie de l'eau à l'état de glace, et laisse une dissolution suffisamment concentrée pour permettre de l'évaporer avantageusement par le feu.

Nous ne décrivons ici que le premier procédé, qui est le plus communément employé en France, sur les côtes de l'Océan et de la Méditerranée.

§ 599. On fait arriver l'eau de la mer, soit à l'aide de pentes, soit en mettant à profit les marées, dans de vastes bassins appelés *marais salants* (*fig. 152*), qui sont creusés dans le sol et rendus imperméables par une couche d'argile. Ces bassins, très-peu profonds, sont divisés en petits compartiments correspondant les uns dans les autres, et disposés de manière à permettre au liquide de s'écouler très-lentement, à l'aide d'une pente convenablement ménagée, et de se rendre dans des bassins plus petits où l'évapo-

ration s'effectue d'une manière assez rapide. Ces eaux, qui, en se

Fig. 152.



concentrant, ont laissé déposer une partie des sels insolubles qu'elles contenaient, se rendent dans un réservoir, d'où elles sont extraites à l'aide de pompes qui les amènent dans de nouveaux bassins d'évaporation, où elles laissent déposer le sel marin. L'opération continue pendant plusieurs mois, tant que dure la belle saison.

On réunit en tas le sel obtenu pour le laisser égoutter; en cet état il est suffisamment pur pour qu'on puisse le livrer au commerce. Il renferme cependant encore des substances étrangères, les unes solubles, les autres insolubles, dont on le débarrasse en le soumettant à une nouvelle cristallisation.

Les eaux d'où s'est déposé le chlorure de sodium et qu'on désigne sous le nom d'*eaux mères des marais salants*, renferment plusieurs produits utiles dont l'extraction présente un intérêt considérable.

Ces eaux, soumises à l'évaporation, laissent déposer d'abord un mélange de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie, puis un sulfate double de potasse et de magnésie, un chlorure double de potassium et de magnésium, et finalement du chlorure de magnésium.

En traitant le premier dépôt d'une manière convenable, on pourrait facilement en retirer du sulfate de magnésie, mais il est préférable de dissoudre ce mélange dans de l'eau chargée de sel marin, et d'exposer cette dissolution à la plus basse température possible. Le sulfate de soude étant de tous les sels qui peuvent se former le moins soluble à cette température, surtout en présence du chlorure de sodium, il en résulte une double décomposition qui donne naissance à ce sel, tandis qu'il reste du chlorure de magnésium dans les eaux mères. Or, le sulfate de soude étant beaucoup plus soluble dans l'eau chargée de chlorure de magnésium que dans l'eau pure, et cette solubilité s'accroissant notablement avec la température, il est évident que si on laissait la liqueur se réchauffer, la majeure partie du sulfate de soude déposé se redissoudrait. Le sulfate de soude étant, au contraire, moins soluble dans l'eau chargée de chlorure de sodium que dans l'eau pure, on conçoit qu'il est important d'ajouter au mélange primitif de chlorure de sodium et de sulfate magnésien un excès de sel marin, afin de convertir la plus grande partie de ce sel en sulfate de soude.

Ceci posé, on extraira du sulfate de soude de l'eau mère des marais salants en l'amenant dans des bassins glaisés et utilisant les froids de l'hiver pour produire la décomposition. Dès que le dépôt de sulfate de soude s'est formé, on l'enlève, on le fait égoutter, puis on le desséché dans des fours à réverbère. On l'utilise alors, soit pour la fabrication du verre, soit pour la fabrication de la soude artificielle.

Le mélange salin d'où s'est séparé le sulfate de soude laisse bientôt déposer un sulfate double de potasse et de magnésie. Le doublement de ce sel en sulfate de potasse et sulfate magnésien n'est pas facile à réaliser en grand, mais on peut l'employer avec avantage, soit pour préparer de l'alun, soit pour obtenir du carbonate de potasse, en employant une méthode calquée sur celle que nous décrirons plus bas pour la préparation de la soude artificielle.

§ 600. Le sel gemme forme dans la terre des amas plus ou moins considérables. Quelquefois le sel est pur, et l'exploitation se fait comme pour la houille; on n'a plus qu'à le réduire en poudre dans des moulins pour le livrer au commerce. Les mines les plus remarquables sont celles de Wieliczka en Pologne, et de Cardona en Espagne. On rencontre à Wieliczka une espèce de sel gemme qui, en se dissolvant dans l'eau, fait entendre des décrépitations. Celles-ci sont dues au dégagement d'une petite quantité de gaz renfermé dans le sel sous une forte pression; lorsque, par la dissolution, la paroi qui ferme les cavités enfermant le gaz s'est suffisamment amincie, celui-ci la fait éclater avec bruit. Le gaz qui se dégage est de l'hydrogène protocarboné.

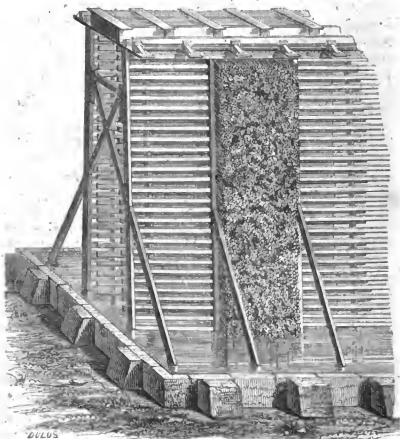
Lorsque le banc de sel gemme est impur, on l'extrait par voie de dissolution au sein même de la mine. On percé, à cet effet, un trou de sonde, que l'on fait arriver au milieu de la masse. On fait pénétrer dans ce trou des tuyaux assemblés à vis, dont l'extrémité, qui est en contact avec le sel, est terminée en pomme d'arrosoir; on descend dans ces tuyaux les conduits d'une pompe aspirante. Ces trous de sonde sont forés dans le voisinage d'une source, dont l'eau peut être facilement détournée pour se rendre dans un bassin creusé auprès du trou de sondage. On fait arriver l'eau dans le trou, et quand elle a séjourné un temps assez long pour être suffisamment saturée, on l'en retire avec la pompe pour la soumet-

tre ensuite à l'évaporation. Les eaux salées sont presque pures, et contiennent 27 pour 100 de sel lorsqu'elles sont complètement saturées.

§ 601. Il existe dans quelques contrées des sources d'eau salée, mais ces dissolutions sont ordinairement trop peu concentrées pour qu'on puisse avec avantage les évaporer au moyen du feu.

Pour retirer économiquement le sel de ces eaux, on construit de grandes murailles en charpente, dont l'intervalle est rempli de fagots d'épines (*fig. 153*).

Fig. 153.



Ces murailles sont surmontées d'un réservoir d'où le liquide, en

coulant à travers les fagots, se divise, abandonnant par cette évaporation rapide une partie de son eau. On répète ainsi l'opération, jusqu'à quatre ou cinq fois, en remontant chaque fois le liquide à l'aide d'une pompe dans le bassin supérieur, après quoi il est suffisamment concentré pour être évaporé par le feu. La rapide concentration du liquide dépend donc de l'état de l'atmosphère : aussi s'arrange-t-on de façon à exposer une des faces les plus grandes de la muraille à l'action du vent qui règne le plus ordinairement dans la contrée.

§ 602. Le chlorure de sodium, en se dissolvant dans un poids d'eau quadruple du sien, détermine un abaissement de température assez sensible. La dissolution de 1 partie de sel dans 4 parties d'eau produit un refroidissement de $1^{\circ},9$; dans les mêmes circonstances, le chlorure de potassium détermine un abaissement de $11^{\circ},4$ au-dessous de la température ambiante. Gay-Lussac, en partant de ce fait, a proposé le moyen suivant pour faire l'analyse approchée d'un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium.

Pour cela, on pèse 400 grammes d'eau et 100 grammes du mélange à analyser. On note la température de l'eau, puis on dissout rapidement le mélange salin et l'on observe la température de la dissolution; la différence entre la température initiale et la température finale indique l'abaissement produit.

Cela posé, soit x le poids du chlorure de potassium contenu dans le mélange, $100 - x$ sera le poids du chlorure de sodium. Soit δ l'abaissement de température totale, ou la somme des refroidissements produits par la dissolution de chacun des chlorures. On obtiendra la valeur de x par la résolution de l'équation

$$\frac{x \times 11,4}{100} + \frac{(100 - x) 1^{\circ},9}{100} = \delta.$$

Cette méthode d'analyse donne des résultats à 0,01 près.

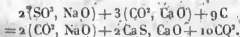
§ 603. Le sodium forme avec le brome, l'iode et le soufre des combinaisons assez nombreuses qui correspondent exactement à celles du potassium.

CARBONATES DE SOUDE.

§ 604. Le carbonate neutre de soude peut s'obtenir à l'aide de plusieurs procédés. On s'est servi pendant longtemps d'un mode de préparation qui consiste à lessiver les cendres de certains végétaux qui croissent sur les bords de la mer. Ces végétaux, renfermant des sels de soude formés par des acides organiques, laissent une cendre contenant une proportion plus ou moins notable de carbonate.

Ces plantes marines sont loin de fournir toute une cendre également riche en carbonate de soude; ainsi, tandis que la barille qui croît en abondance sur les côtes d'Espagne fournit une cendre très-riche en carbonate de soude, les varechs qui se développent sur les côtes de Normandie n'en donnent que des proportions très-faibles. C'est pour cette raison que, lors du blocus continental, on dut chercher des moyens de produire artificiellement cette substance d'une manière économique.

Le procédé imaginé à cette époque par un chirurgien français nommé Leblanc, et que l'on emploie encore aujourd'hui, est fondé sur la transformation du chlorure de sodium en sulfate de soude, et sur la conversion ultérieure de ce sel en carbonate. Si l'on chauffe du sulfate de soude avec du carbonate de chaux, il se produit à une haute température une double décomposition qui donne naissance à du carbonate de soude et à du sulfate de chaux; mais quand on reprend la masse par l'eau, la réaction inverse se produit, et bientôt il se reforme du sulfate de soude et du carbonate de chaux. On peut parer à cet inconvénient en ajoutant au mélange une quantité de charbon convenable: on donne naissance alors à du carbonate de soude et à un oxysulfure de calcium insoluble dans l'eau et inattaquable par ce liquide à la température ordinaire. On peut expliquer la réaction de la manière suivante:



Il est important d'employer un excès de craie dans cette réaction, autrement il ne se produirait que du sulfure de calcium, substance soluble dans l'eau, qui, réagissant sur le carbonate de

soude, reformerait du carbonate de chaux en produisant une quantité proportionnelle de sulfure de sodium.

Les meilleures proportions pour obtenir le carbonate de soude sont les suivantes; on fait un mélange de :

Sulfate de soude anhydre....	1000 parties,
Carbonate de chaux.....	1040 parties,
Charbon en poudre.....	530 parties.

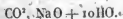
Le mélange (fig. 154) est placé sur la sole d'un four à réverbère

Fig. 154.



et chauffé au rouge; lorsque la masse est devenue pâteuse, on l'agite avec un ringard. Il se dégage de l'oxyde de carbone qui brûle à la surface, et quand la combustion du gaz cesse, ce que l'on reconnaît à la disparition des petites flammèches bleues qui s'échappent de la masse, on retire la matière du four : lorsqu'elle est complètement refroidie, on la pulvérise sous des meules; puis on la traite par l'eau froide, qui dissout seulement le carbonate de soude. Les eaux provenant de ce lessivage étant soumises à l'évaporation, abandonnent le sel sous forme de cristaux. Une ou deux cristallisations ultérieures sont nécessaires pour obtenir un produit entièrement pur.

Ce sel, à l'état cristallisé, présente la composition suivante :



Il s'effleurit promptement quand on l'expose au contact de l'air;

chauffé, il éprouve d'abord la fusion aqueuse, puis se dessèche et fond à une température rouge.

§ 605. Le *bicarbonate de soude* se prépare en faisant arriver un courant d'acide carbonique dans des caisses en bois contenant du carbonate de soude cristallisé. Les cristaux perdent une partie de leur eau de cristallisation, absorbent de l'acide carbonique et se transforment en masses blanches et poreuses. On utilise pour cette préparation l'acide carbonique qui se dégage des cuves en fermentation. Le bicarbonate de soude existe en grande quantité dans les eaux de Vichy. Il est employé en médecine pour la préparation des pastilles digestives de Darcet.

Ce sel cristallisé a pour formule



Soumis à l'action de la chaleur, il perd la moitié de son acide et repasse à l'état de carbonate neutre.

§ 606. Le *sesquicarbonate de soude*, plus connu généralement sous le nom de *natron*, se rencontre dans l'Inde, l'Amérique, et plus particulièrement dans quelques lacs d'Égypte; il se trouve à la surface du sol et constitue des masses cristallines effleurées qui présentent quelquefois une très-grande dureté. On admet que la formation de ce sel est due à l'action prolongée du chlorure de sodium sur le carbonate de chaux.

BORATE DE SOUDE. Éq. = 100,78 ou 1259,75.

§ 607. Le borate de soude, anciennement connu sous le nom de *borax* ou de *tinkal*, se rencontre dans un grand nombre de localités; on le trouve dans certains lacs de l'Inde, ainsi que dans les mines de Viquintizoa et d'Escapa au Pérou. À l'état naturel, il n'est pas pur; ses cristaux présentent ordinairement une coloration jaune ou verdâtre qui est due à la présence d'une matière grasse. Sous cet état, il porte le nom de *tinkal*, ou *borax brut*. On le purifie en le lessivant avec une solution de soude marquant 5 degrés de l'aréomètre de Beaumé après l'avoir préalablement réduit en poudre ou en l'agitant avec de la chaux éteinte. De cette manière, on enlève la matière grasse qui forme un savon, soit avec la soude, soit avec la chaux.

Après cette première opération, on dissout le borax dans l'eau bouillante; on ajoute à la dissolution 12 pour 100 de carbonate de soude, on concentre la liqueur jusqu'à ce qu'elle marque 20 degrés Beaumé, et on la place dans des cônes renversés doublés de plomb; par un refroidissement lent on obtient des cristaux volumineux bien nets et incolores.

Aujourd'hui, la plus grande partie du borax que l'on consomme en France se prépare de toutes pièces en combinant l'acide borique des lacs de Toscane avec la soude artificielle.

Cent kilogrammes d'acide borique de Toscane produisent 140 kilogrammes de borax susceptible d'être livré au commerce.

§ 608. Le borate de soude possède une faible saveur alcaline; il verdit légèrement le sirop de violettes; exposé à l'air, il s'effleurit à la surface. Soumis à l'action de la chaleur, il éprouve la fusion aqueuse, se boursoufle, se dessèche et fond à la température rouge. La matière fondue donne, par le refroidissement, une masse incolore et transparente dont la densité est représentée par 2,36.

A une haute température il facilite la fusion des oxydes métalliques et les vitrifie pour la plupart; il prend alors des colorations qui sont particulières à la substance employée. C'est ainsi que l'oxyde de manganèse le colore en violet, l'oxyde de fer en vert bouteille, l'oxyde de chrome en vert émeraude, l'oxyde de cobalt en bleu, etc. On emploie souvent ces caractères dans l'analyse pour déterminer la présence de certains oxydes métalliques. A cet effet, on plie l'extrémité d'un fil de platine, de manière à lui donner la forme d'un crochet; on mouille ce dernier, puis on le plonge dans du borax réduit en poudre. Après y avoir fait adhérer de la sorte une certaine quantité de cette substance, on chauffe avec le dard du chalumeau; bientôt le borax fond et prend la forme d'un globe qui reste suspendu à la courbure du crochet. En trempant ce globe dans le liquide ou dans la matière en poudre qui contient l'oxyde à reconnaître, puis projetant de nouveau le dard du chalumeau, la perle prend une coloration qui permet de reconnaître la nature de l'oxyde.

Le borax qui se dépose d'une dissolution à la température ordinaire, cristallise en prismes et retient 10 équivalents d'eau; si la température de la dissolution est supérieure à 60 degrés, les cris-

taux qui se séparent affectent alors la forme octaédrique, et ne renferment plus que 5 équivalents d'eau.

La densité du borax octaédrique est plus grande que celle du borax prismatique. La dureté des cristaux est aussi plus considérable.

§ 609. Le borax est employé dans les arts pour faire les soudures métalliques. A cet effet, on met le borax en poudre avec la soudure sur les pièces à souder, et l'on chauffe au rouge; à cette température, le borax fondu recouvre le métal, dissout l'oxyde existant et préserve le métal d'une nouvelle oxydation, en même temps qu'il permet à la soudure de se fixer.

Dans le commerce, où l'on consomme de très-grandes quantités de borax, on est obligé de le soumettre à des essais afin d'en connaître la valeur. Le procédé dont on fait usage est calqué sur celui que nous avons décrit pour l'essai des potasses du commerce.

SILICATES DE SOUDE.

§ 610. La silice forme avec la soude des combinaisons très-nombreuses dont les propriétés varient d'une manière très-notable avec les proportions des matières employées. Les silicates simples formés par la soude et la potasse ne présentent qu'un intérêt médiocre; il n'en est plus de même des composés que forment ces substances avec les silicates terreux, composés qui jouissent de propriétés toutes spéciales, et qu'on désigne sous le nom de *verres*.

On donne, en effet, dans les arts, le nom de *verres* à des combinaisons dans lesquelles la silice est unie à plusieurs bases alcalines et terreuses, formant une masse transparente, molle à une température élevée, se laissant facilement façonner par le soufflage, et susceptible de prendre des colorations déterminées sous l'influence de certains oxydes métalliques. Ces silicates sont solides à la température ordinaire et insolubles dans l'eau.

Les silicates simples ne sauraient servir à former des verres; en effet, ceux qui sont à base d'alcali, potasse ou soude, exigeraient une trop forte proportion de silice pour être inattaquables par l'eau, et, dans ce cas, la matière n'entre plus en fusion qu'aux plus violents feux de forge. Les silicates terreux sont inattaqua-

bles, il est vrai, par l'eau, mais ils exigent pour fondre des températures élevées; ils ont, en outre, l'inconvénient de présenter une certaine tendance à la cristallisation.

Lorsque, au contraire, on associe des silicates terreux et des silicates alcalins, on obtient des composés dont le point de fusion est souvent inférieur à celui du silicate le plus fusible, et qui sont dépourvus, en outre, de la propriété de cristalliser. En combinant des silicates alcalins avec des silicates terreux, on peut donc obtenir des produits assez fusibles pour qu'on puisse les travailler par soufflage, et qui contiennent assez de silice pour résister non-seulement à l'action de l'eau, mais à celle des acides.

Les verres peuvent être divisés en trois classes bien distinctes, savoir :

1°. Les verres incolores ordinaires, à base de chaux et de potasse ou de soude;

2°. Les verres colorés communs, ou verres à bouteilles, à base de chaux, d'oxyde de fer, d'alumine, de potasse ou de soude;

3°. Le cristal, qui ne diffère du verre incolore ordinaire que parce que la chaux s'y trouve remplacée par de l'oxyde de plomb.

VERRES INCOLORES.

§ 611. Ces verres sont indifféremment à base de potasse et de chaux, ou de soude et de chaux. On donne, en général, la préférence à l'une ou l'autre base, suivant sa valeur vénale sur le lieu même où l'on opère la fabrication; mais les produits obtenus ne possèdent pas les mêmes qualités suivant qu'on les prépare avec la potasse ou la soude. La soude donne des verres plus fusibles et plus faciles à travailler, mais qui présentent toujours une teinte verdâtre très-prononcée lorsqu'on les examine sur une grande épaisseur; tel est le cas qui se présente lorsqu'on regarde la tranche des carreaux de vitrés.

En Bohême, on fabrique de très-beaux verres blancs à base de potasse et de chaux, et pour cela on apporte le plus grand soin au choix et à la pureté des différentes substances qui doivent servir à la fabrication. On emploie, à cet effet, du carbonate de potasse raffiné. La chaux s'obtient par la calcination d'un calcaire très-pur. Quant à la silice, c'est du quartz hyalin qu'on trouve en

abondance sous la forme de cailloux roulés. Les verres que l'on obtient sont remarquables par leur légèreté, leur transparence et leur inaltérabilité.

On fait varier les proportions de silice et de base suivant les usages auxquels on veut appliquer le verre. Dans la gobeletterie, le rapport de l'oxygène de la silice est à celui des bases comme 4 : 1. Lorsque le verre a besoin d'une grande fusibilité, comme pour les glaces, on emploie le rapport 1 : 4. On force la proportion de silice suivant que l'on veut obtenir des verres plus durs et moins fusibles. Tel est le cas des tubes dont on fait usage en chimie pour les analyses organiques.

En France, on emploie pour la fabrication du verre blanc de première qualité, du sable quartzéux blanc, de la soude préparée artificiellement et de la chaux vive délitée. La proportion de l'oxygène de l'acide silicique est à celui des bases réunies comme 4 : 1.

Ces proportions peuvent varier suivant que l'on veut obtenir un verre plus ou moins fusible.

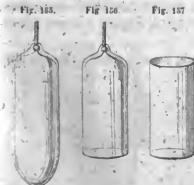
Dans la fabrication des verres de qualité inférieure, on remplace le carbonate de soude par du sulfate auquel on ajoute une petite quantité de charbon dans la proportion de 1 partie pour 12 à 14 de sulfate de soude. Le charbon sert, dans ce cas, à faciliter la décomposition, en lui permettant de s'effectuer à une température moins élevée.

§. 612. Quelle que soit la nature du verre qu'on se propose de fabriquer, on procède de la manière suivante. Les matières, étant bien mélangées, sont soumises à une première calcination dans un four : cette calcination, qu'on appelle *fritte*, a pour but de déterminer un commencement de combinaison ; on les introduit ensuite dans un creuset placé au milieu du four, convenablement disposé, et dont on élève graduellement la température jusqu'au rouge vif. On chauffe donc fortement la matière fondue, de manière à la rendre bien liquide et à permettre aux bulles d'air, renfermées dans la masse, de se rendre à la surface en même temps que les substances étrangères qui sont contenues dans les matières employées. Ces matières sont enlevées avec une cuiller en fer, et lorsque le verre est affiné suffisamment, on laisse la température s'abaisser de manière à lui donner une consistance pâteuse qui permet de l'employer à la confection des différents objets. On

ajoute souvent au mélange des matériaux qui servent à fabriquer le verre une petite quantité d'acide arsénieux. Cette substance, qui se volatilise entièrement pendant la durée du travail et produit par suite une agitation continuelle dans la masse, tend à rendre le mélange fondu plus homogène, et facilite ainsi l'affinage du verre.

Le travail du verre peut s'exécuter par deux procédés distincts : l'un est le soufflage, l'autre est le moulage. S'agit-il, par exemple, de la fabrication des vitres, l'ouvrier commence par cueillir à l'extrémité de sa canne, long tube de fer ouvert aux deux bouts, une certaine quantité de verre qu'il souffle, en ayant soin de la tourner sans cesse. Il la plonge bientôt après dans le creuset pour cueillir une nouvelle proportion de verre qu'il souffle en tournant comme précédemment, afin de donner au verre la forme d'une boule de 3 à 4 décimètres de diamètre. Lorsque la pièce a acquis ces dimensions, tantôt il relève rapidement la canne au-dessus de sa tête en y insufflant de l'air, tantôt il la ramène en bas en lui imprimant un mouvement de balancement. Il est de toute nécessité que l'ouvrier maintienne constamment la pièce qu'il façonne dans un mouvement convenable, afin de lui conserver sa forme circulaire et de l'empêcher de se déformer par affaissement. Il est rare qu'il puisse la terminer en une seule fois : de là la nécessité de la réchauffer, ce qu'il faut faire avec intelligence pour empêcher la dévitrification. Lorsque l'opération du soufflage est terminée, la pièce possédant la forme que représente la *fig. 155*, l'ouvrier en échauffe

l'extrémité de manière à la ramollir, puis il souffle avec violence afin d'y faire une ouverture. Pour détacher les deux extrémités de la pièce et se procurer un véritable cylindre, l'ouvrier prend dans le creuset une goutte de verre fondu qu'il tire en fil et qu'il enroule aux deux extrémités de la pièce; la séparation se fait alors de la manière la plus nette (*fig. 156*



et 157). Il n'y a plus qu'à ouvrir ce cylindre suivant une de ses

arêtes, puis à le rabattre (fig. 158), en le réchauffant suffisamment, pour obtenir des plaques de verre d'une assez grande étendue.

Fig. 158



due, qu'on peut découper ensuite pour en faire des vitres de dimensions convenables.

S'agit-il maintenant de fabriquer une glace, on coule le verre en fusion sur une table de bronze convenablement dressée, puis on l'unit avec un rouleau, de manière à rendre les deux faces opposées bien parallèles. La glace refroidie est soumise ensuite à l'opération du recuit, afin qu'elle puisse résister aux changements de température. Lorsqu'elle a été réduite aux dimensions voulues, on la fixe sur une table en pierre avec du plâtre. On la frotte alors avec une glace de plus petite dimension, en interposant entre elles d'abord du sable quartzeux à gros grains, puis du sable plus fin et finalement de l'émeri délayé dans une grande quantité d'eau. On donne à cette opération le nom de *dégrossissage*. La dernière opération, qui s'appelle le *douci*, s'exécute en frottant la glace avec un polissoir très-lourd garni de feutre; la poudre dont on fait usage dans cette circonstance est le colcothar, qu'on emploie à divers degrés de finesse.

Le dosage employé communément pour la composition des glaces est le suivant :

Sable très-blanc.....	300
Carbonate de soude sec	100
Chaux éteinte à l'air.....	43
Calcin ou rognures	300

VERRE A BOUTEILLES.

§ 613. Les matières qui sont employées à la confection des bouteilles, sont ordinairement de peu de valeur. Ce produit, étant fortement coloré, n'exige pas, en effet, comme le verre blanc, l'emploi de substances choisies.

Le verre à bouteilles est moins riche en silice. L'oxygène de l'acide silicique est le double ou le triple au plus de celui des bases réunies.

Nous allons faire connaître la composition d'un mélange employé pour cette fabrication :

Sable ocreux	100
Soude de varech	40 à 60
Cendres non lessivées	30 à 40
Cendres lessivées	150 à 180
Argile ocreuse	80 à 100
Calcin	100 à 150

On donne le nom de *calcin* à des fragments de bouteilles ou de tout autre verre.

Les bouteilles sont souvent colorées par du protoxyde de fer, quelquefois elles le sont par un mélange de sesquioxides de fer et de manganèse.

Les bouteilles s'obtiennent par soufflage. A cet effet, l'ouvrier cueille à l'extrémité de sa canne une certaine quantité de verre pâteux, puis il souffle progressivement pour gonfler le verre et lui

Fig. 159.



Fig. 160.



Fig. 161.



donner la forme d'une poire (fig. 159); après quoi il rentre la pièce dans le four pour la réchauffer. Lorsqu'elle a atteint le degré de ramollissement convenable, il la souffle une seconde fois en l'introduisant dans un moule conique en bronze qui lui donne la forme et les dimensions convenables. Lorsque la bouteille est bien formée, le souffleur la retire du moule et, à l'aide d'un petit instrument rectangulaire en tôle dont

il appuie l'un des angles au centre de la base de la bouteille pen-

dant qu'il la tourne avec la canne, il donne naissance au cul de la bouteille qui présente alors l'aspect de la *fig. 160*.

La bouteille étant ainsi préparée, l'ouvrier la retourne, l'attache à la canne par son fond, puis il puise dans le creuset du verre qu'il allonge en filet et qu'il tourne à l'extrémité de la partie ouverte du col pour en former le goulot, ainsi que le représente la *fig. 161*.

CRISTAL.

§ 614. Le cristal est un silicate double de potasse et d'oxyde de plomb. Le rapport de l'oxygène des bases est à celui de l'acide silicique comme 1 est à 7 ou comme 1 est à 9; lorsque la proportion d'oxyde de plomb est plus élevée, le cristal possède une plus grande densité et des pouvoirs réfringents et dispersifs plus considérables.

On apporte beaucoup de soin à la préparation du mélange, toutes les substances doivent être dans le plus grand état de pureté.

Les proportions le plus généralement employées sont :

Sablé pur.....	300 parties,
Minium.....	200 parties,
Carbonaté de potasse purifié....	100 parties.

On fabrique encore deux autres variétés de verres qui sont employées pour les instruments d'optique; ces verres portent le nom de *crown-glass* et de *flint-glass*. Le premier est un verre ordinaire à base de chaux, le second est un véritable cristal. Il est important que ces verres soient incolores et présentent une homogénéité parfaite.

§ 615. On emploie pour la fabrication du cristal du sable très-fin et très-pur. Le carbonate de potasse est soumis à un raffinage préalable. Enfin, on ne saurait employer de litharge, qui renferme toujours des parcelles de plomb; et, de plus, cet oxyde fût-il chimiquement pur, il faudrait encore éviter son emploi, celui-ci pouvant être partiellement réduit par les gaz carburés ou les poussières charbonneuses dont on ne saurait empêcher l'introduction dans le creuset. L'emploi du minium évite tous ces inconvénients, cet oxyde étant, d'une part, exempt de plomb métallique et pou-

vant, par l'excès d'oxygène qu'il renferme, brûler les substances réductrices qui tendent à s'introduire dans le creuset. De plus, on doit se servir de *creusets couverts* ou à *nioufle*, dont l'ouverture est placée en face de l'ouvreau du four. La

Fig. 162.

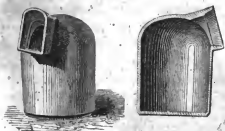


fig. 162 représente un de ces moules; la fig. 163 donne une idée d'un four de cristallerie.

Autrefois on coulait le cristal dans des moules de fonte ou de cuivre. Depuis quelques années on suit en France une méthode usitée depuis longtemps en Bohême, qui consiste à remplacer ces derniers par des moules en bois. Cette substance présente l'avantage de laisser au cristal sa pureté et son poli, résultat qu'on ne saurait atteindre avec les moules métalliques. Pour éviter la carbonisation du bois, l'ouvrier a le soin de tremper le moule dans l'eau de temps en temps, et de tourner constamment la pièce afin que le contact entre la pièce et le moule mouillé ne se prolonge pas trop longtemps. A l'aide de ces précautions, le même moule peut servir à la confection d'un grand nombre de pièces, sans qu'elles présentent le moindre changement dans leurs formes et leurs dimensions. On taille le cristal en l'ébauchant d'abord à l'aide d'une meule en fer et du sable, on l'adoucit ensuite avec une meule de grès, on le termine enfin avec une meule de bois et de la ponce. Le dernier poli se donne avec une meule de liège et de la potée d'étain.

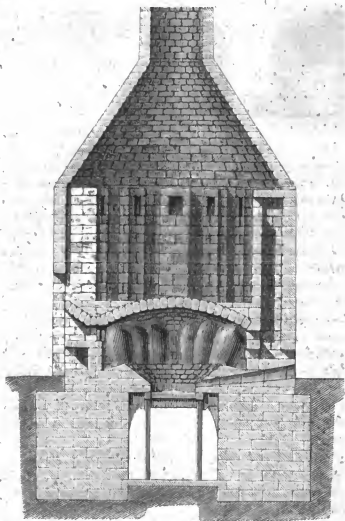
Le *strass* est une variété de cristal coloré par divers oxydes métalliques; cette variété, dont on fait usage pour imiter les pierres précieuses artificielles, demande les plus grands soins pour sa préparation.

La fabrication de ces pierres gemmes artificielles a acquis en France un grand degré de perfection. L'imitation est souvent tellement parfaite, qu'à la dureté près on pourrait les confondre avec les pierres naturelles.

En ajoutant au cristal certains oxydes, et notamment de l'acide

stannique, on le rend opaque; on obtient alors ce qu'on appelle *l'émail*.

Fig. 163.



Si l'on introduit dans cette pâte des oxydes convenables, on obtient des *émaux colorés*.

On désigne sous le nom de *verre de Venise* ou *verres filigranés*, des verres qui contiennent dans leur épaisseur des dessins variés,

formés par des fils d'émail très-ténus, incolores ou colorés. Pour fabriquer ce verre, on introduit des fils d'émail dans des moules cannelés qu'on remplit avec du verre chaud, dont le but est de coller tous ces fils en leur conservant la position qu'ils occupent dans le moule. On introduit ensuite ce système dans du cristal, de telle sorte que les fils se trouvent compris entre deux épaisseurs. On étire enfin ces cylindres en les tournant entre les doigts. On obtient ainsi les dessins les plus variés, suivant la manière dont on dispose les baguettes dans les moules.

On donne le nom de *millefiori* à un verre semblable au précédent, dans l'intérieur duquel on dispose des petites fleurs ou des étoiles d'émail diversement colorées.

On a préparé pendant longtemps à Venise sous le nom d'*aventurine*, par des procédés tenus secrets, un verre renfermant dans sa masse des cristaux brillants de cuivre métallique.

Le secret de cette fabrication a récemment été trouvé par MM. Fremy et Clémendot, qui se sont procuré un produit complètement identique à celui qu'on fabrique à Venise en chauffant en présence d'une masse vitreuse un mélange de silicates de protoxydes de cuivre et de fer. Ce dernier oxyde s'emparerait de l'oxygène de l'oxyde de cuivre, pour former un silicate de peroxyde de fer, tandis que le cuivre régénéré se disséminerait dans la masse sous forme de petits octaèdres, doués de beaucoup d'éclat.

§ 616. Les verres à plusieurs bases peuvent éprouver diverses altérations quand ils sont fondus et refroidis lentement. La silice se partage alors entre les bases et forme des composés définis qui cristallisent; les propriétés du verre se trouvent dans ce cas complètement modifiées.

Ce phénomène se présente sur toutes les espèces de verres, mais plus particulièrement sur les verres à bases terreuses. Ceci explique pourquoi, dans la fabrication des bouteilles, l'ouvrier évite avec tant de soin de réchauffer plusieurs fois la masse de verre qu'il veut façonner.

Ce phénomène, dont on doit la découverte à Réaumur, est connu sous le nom de *dévitrification* du verre. On a fait dans ces dernières années quelques tentatives pour utiliser cette propriété curieuse à la fabrication d'objets capables de remplacer la porcelaine. A cet effet, il suffit de chauffer au milieu d'une masse de

sable l'objet qu'on en a préalablement rempli pour s'opposer à sa déformation.

La dévitrification du verre peut s'opérer fréquemment sans perte de poids; l'analyse a appris que dans d'autres cas, au contraire, le verre dévitrifié contient une moindre proportion de potasse ou de soude.

Les changements chimiques qu'on observe dans la dévitrification du verre à bouteilles consistent donc :

- 1°. Dans la perte d'une partie de la potasse ou de la soude ;
- 2°. Dans la formation d'un ou plusieurs silicates définis susceptibles de cristalliser.

En résumé, la dévitrification est une cristallisation du verre due à la formation de composés définis infusibles à la température existante au moment de la dévitrification. Tantôt cette infusibilité s'obtient par la volatilisation d'une portion de la base alcaline, tantôt par un simple partage, celle-ci passant alors dans la portion du verre qui conserve l'état vitreux.

L'analyse suivante, faite sur du verre dont une portion avait été dévitrifiée, prouve que c'est à la dernière cause qu'il faut rapporter le phénomène.

	Verre transparent.	Même verre dévitrifié.
Silice.....	64,7	68,2
Alumine.....	3,5	4,9
Chaux.....	12,0	12,0
Soude.....	19,8	14,9
	100,0	100,0

§ 617. Quand le verre a été chauffé au point de se ramollir et qu'il est soumis à un refroidissement brusque, il devient très-cassant. Cette propriété s'observe surtout dans les *larmes bataviques*.

On appelle ainsi de petits fragments de verre présentant la forme de larmes qu'on obtient en laissant tomber dans l'eau froide des gouttes de verre liquide. Celles-ci s'allongent alors en une queue mince qui se refroidit la première. On conçoit que la matière s'étant refroidie brusquement à la surface pendant que l'intérieur possède encore une température considérable, elle conserve à peu près le volume qu'elle occupait à l'état liquide; de là vient que

chaque molécule du verre qui constitue la larme se trouve, à l'égard des particules de la surface, dans une position complètement anormale. Si l'on vient à détruire la résistance qui retenait les molécules, en brisant la larme dans un quelconque de ses points, par la pointe par exemple, toute la masse, obéissant à ce mouvement, éclate avec bruit et se réduit en poussière.

On observe le même phénomène avec des tubés de cristal en forme de matras à parois très-épaisses que l'on a refroidis brusquement; ces matras sont connus sous le nom de *fioule philosophique*. Si on laisse tomber dans le matras un corps dur, une bille par exemple, il se brise en éclats très-fins.

§ 618. Lorsque le verre est soumis à un refroidissement gradué, il devient capable de résister à des chocs assez forts et à des variations de température assez brusques.

On vient de voir que lorsque le verre a été refroidi brusquement, il prend un état particulier qui le rend très-cassant. On lui fait perdre cette propriété par une opération qu'on appelle *recuit* et qui consiste à chauffer les objets préparés jusqu'à une température voisine du rouge, en évitant toutefois de les ramollir, et en les abandonnant à un refroidissement très-lent. Ils peuvent alors supporter toutes les variations de température sans se casser.

§ 619. Si l'on chauffe du verre au point de le ramollir, et qu'on l'enroule autour d'une roue animée d'une assez grande vitesse, on peut obtenir des fils d'une finesse extrême et qui possèdent une assez grande ductilité.

Le verre filé est aussi souple que la soie; il peut être roulé à la manière du fil commun et employé en ornements.

La densité du verre est en rapport avec sa composition; les verres alcalino-calcaires sont les plus légers, le verre à bouteilles vient ensuite, puis les verres plombéux.

L'oxygène ou l'air n'exercent aucune action sur les verres à froid ou à chaud, pourvu qu'ils soient secs.

Les corps désoxygénants agissent très-énergiquement sur les verres plombéux.

L'eau n'agit pas sur tous les verres; mais il en est un assez grand nombre qu'elle tend à décomposer en silicate alcalin soluble et en silicate alcalino-terreux insoluble; elle établit donc un partage semblable à celui que produit la dévitrification.

Les verres exposés au contact de l'air humide s'altèrent en perdant une partie de leur alcali, et leur surface se recouvre d'une pellicule composée de petites écailles très-minces qui présentent l'aspect de la nacre de perle. Cette altération s'explique facilement au moyen de l'observation précédente.

L'acide fluorhydrique attaque rapidement le verre; on met à profit cette propriété pour en faire l'analyse.

Les acides, à la longue, altèrent tous les verres; leur action est facile à saisir, ils tendent à s'emparer des bases et par suite à éliminer la silice.

Les alcalis en excès chauffés avec le verre le rendent attaquable par les acides. De l'eau de baryte ou de l'eau de chaux conservées pendant quelque temps dans des flacons de cristal enlèvent à cette matière une certaine proportion d'oxyde de plomb dont on peut constater la présence au moyen de l'acide sulfhydrique.

§ 620. On peut remplacer dans le verre ordinaire la chaux par la baryte, et comme la substitution de cette base donne au verre une densité plus considérable, celui-ci, sous ce point de vue, tend à se rapprocher du cristal.

On a préparé dans ces dernières années une espèce de cristal dans lequel l'oxyde de zinc remplace l'oxyde de plomb. Les produits résultant de cette substitution présentent une aussi grande limpidité que le cristal, et comme, d'une part, le prix de l'oxyde de zinc est moins élevé que celui de l'oxyde de plomb, et qu'en outre le poids de son équivalent est plus faible, on peut espérer que cette substitution pourra présenter dans l'avenir des avantages réels. C'est à l'expérience à nous fixer sur ce point.

§ 621: Le plus ordinairement, les verres sont utilisés à l'état incolore; quelquefois, au contraire, on exécute à leur surface des dessins colorés, ou bien on les colore uniformément dans toute leur masse. On peut employer deux procédés distincts pour colorer les verres: l'un consiste à appliquer la matière colorante à la surface du verre comme sur une toile: c'est une véritable peinture; dans le second, on incorpore la matière colorante dans le verre lui-même pendant sa fusion: c'est une véritable teinture.

Lorsqu'on veut obtenir des verres de couleurs claires avec des oxydes doués d'un pouvoir colorant considérable, on fait usage de l'artifice suivant. L'ouvrier cueille à l'extrémité de sa canne une

certaine masse de verre incolore, puis lorsqu'elle a acquis une consistance convenable, il la plonge dans un pot renfermant du verre coloré, et y fixe ainsi une couche plus ou moins épaisse; puis il donne à la matière, par le soufflage, la forme d'un cylindre qu'il étend ensuite d'après les procédés que nous avons décrits § 612. On donne à ces sortes de verres le nom de *verres doublés*.

On peut encore décorer le verre en y traçant des dessins avec des matières colorantes, qu'on applique à l'aide d'un pinceau.

Les principales couleurs employées pour la décoration du verre, sont :

1°. *Le bleu saphir*. — On l'obtient au moyen de l'oxyde de cobalt.

2°. *Le bleu céleste*. — On le produit à l'aide de l'oxyde noir de cuivre.

3°. *Le rouge pourpre*. — Oxydure de cuivre.

4°. *Le vert d'herbe*. — Sesquioxyde de chrome.

5°. *Faune serin*. — Oxyde d'urane. Ce verre présente toujours un aspect laiteux.

6°. *L'améthyste*. — Sesquioxyde de manganèse.

7°. *Violet rouge et rose*. — Pourpre de Cassius.

8°. *Jaune*. — Chlorure d'argent. Le verre peut également s'obtenir : 1° avec du poussier de charbon; 2° avec un mélange de minium et de verre d'antimoine; 3° avec un mélange d'oxyde de manganèse et de peroxyde de fer, ce dernier devant être employé en grand excès.

SULFATES DE SOUDE.

§ 622. La soude forme avec l'acide sulfurique deux combinaisons bien définies, savoir : le sulfate et le bisulfate.

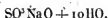
Le *sulfate neutre de soude*, connu des anciens chimistes sous les noms de *sel de Glauber*, de *sel admirable*, etc., est incolore; sa saveur est d'abord salée, puis amère. Il cristallise en prismes à six pans d'une grande transparence. Sa solubilité croît avec la température jusqu'à 33 degrés. À partir de ce point elle diminue jusqu'à 103. Il est facile de se rendre compte de ces différences, le sel qui cristallise au-dessus de 33 degrés ne présentant pas la même composition que celui qui se dépose au-dessous de cette température.

La cristallisation du sulfate de soude présente des particularités très-remarquables que nous avons signalées § 501, et sur lesquelles il est inutile de revenir.

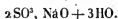
Le sulfate de soude exposé à l'air s'effleurit en perdant une partie de son eau de cristallisation et se réduit en une poussière blanche.

Ce sel existe en petite quantité dans les eaux de la mer; mais la majeure partie de celui que l'on consomme en France s'obtient en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique.

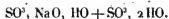
Le sulfate de soude cristallisé a pour formule



§ 623. Le *bisulfate de soude* ressemble beaucoup au bisulfate de potasse. On l'obtient de même en ajoutant à une dissolution de sulfate de soude une quantité d'acide sulfurique égale à celle qu'il contient. Les cristaux qui se déposent ont pour formule



Si l'on considère cette combinaison comme étant formée d'un mélange de sulfate de soude et d'eau, on peut écrire la formule de la manière suivante :



Ce sel cristallise en petites aiguilles. Par une application convenable de la chaleur, on peut lui faire perdre ses 3 équivalents d'eau; de cette sorte on le ramène à l'état de sulfate anhydre qu'une température plus élevée peut décomposer en donnant du sulfate neutre et de l'acide sulfurique anhydre (§ 175).

HYPOSULFITE DE SOUDE.

§ 624. Ce sel présente quelque importance en raison de ses applications à la photographie. Il jouit, en effet, de la propriété de dissoudre le sel d'argent demeuré intact après l'exposition de la feuille impressionnable au foyer de la chambre obscure.

Ce sel se prépare en dissolvant du soufre jusqu'à refus dans une dissolution de sulfite neutre de soude. La liqueur abandonne par l'évaporation l'hyposulfite sous la forme de gros cristaux, qui présentent la composition suivante :



PHOSPHATES DE SOUDE.

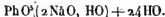
§ 625. Quand on verse une dissolution de soude dans une dissolution d'acide phosphorique à 3 équivalents d'eau, jusqu'à ce que la liqueur acquière une réaction alcaline, on obtient par l'évaporation une substance cristallisée représentée par la formule



Ce phosphate est efflorescent. Il fond facilement dans son eau de cristallisation. Chauffé à 200 degrés environ, il abandonne 24 équivalents d'eau. Le sel desséché a par conséquent pour formule



La formule du sel cristallisé doit donc s'écrire



Lorsqu'on redissout le sel desséché dans l'eau, il reprend 24 équivalents d'eau et présente tous ses caractères primitifs. Mais si on le chauffe jusqu'au rouge, il abandonne son dernier équivalent d'eau.

La formule du sel calciné est donc



Quand on dissout ce dernier sel dans l'eau, on obtient par l'évaporation des cristaux différents des précédents. Ils ne sont pas efflorescents et ne renferment que 10 équivalents d'eau qu'ils perdent facilement à une température élevée. La formule de ce second sel est donc



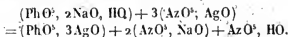
on lui donne le nom de *pyrophosphate de soude*.

Ces deux sels présentent encore d'autres différences. Si l'on verse de l'azotate d'argent neutre dans la dissolution du premier sel, il se forme un précipité jaune représenté par la formule



Le phosphate de soude possédait une réaction légèrement alcaline; la liqueur, après la formation du précipité, est devenue acide,

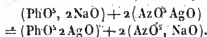
ce qu'on peut facilement expliquer. En effet, on a



Si, au contraire, on verse de l'azotate d'argent dans la dissolution du second phosphate de soude, on obtient un précipité blanc représenté par la formule



et la liqueur est neutre après la précipitation. Dans ce cas on a



Si l'on ajoute au phosphate de soude ordinaire un excès d'acide phosphorique, on obtient un sel qui, à l'état cristallisé, est représenté par la formule



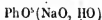
L'azotate d'argent produit dans la dissolution de ce sel un précipité jaune de phosphate d'argent



et la liqueur est fortement acide. Le sel précédent correspond donc à l'acide phosphorique ordinaire, et sa formule doit s'écrire de la manière suivante :



Chauffé entre 150 et 200 degrés, ce sel abandonne 1 équivalent d'eau, il possède alors la composition



et produit avec l'azotate d'argent un précipité blanc de pyrophosphate d'argent



la liqueur, dans ce dernier cas, est acide. Enfin une chaleur rouge lui fait perdre toute son eau; sa composition devient alors



C'est un phosphate monobasique auquel on donne le nom de *métaphosphate*. Il forme dans les dissolutions d'azotate d'argent un sel insoluble dont la composition est



et la liqueur où ce dernier sel prend naissance reste neutre.

L'équivalent d'eau qui se trouve dans le phosphate de soude ordinaire peut être remplacé par un équivalent de base; on obtient alors un phosphate dont la formule est

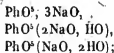


Il présente les mêmes caractères que le phosphate

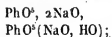


mais la chaleur ne saurait l'altérer, puisque sa base est fixe, il forme un précipité jaune dans les sels d'argent; mais ici la liqueur reste neutre, parce qu'il ne se forme que de l'azotate de soude.

L'acide phosphorique forme donc avec la soude six combinaisons distinctes, savoir: trois qui correspondent à l'acide phosphorique ordinaire,



deux qui correspondent à l'acide pyrophosphorique,



et une seule qui correspond à l'acide métaphosphorique,



AZOTATE DE SOUDE. Éq. = 85 ou 1062,5.

§ 626. Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux; il est transparent; sa saveur est fraîche et piquante. Il se dissout dans 3 parties d'eau à 16 degrés, et dans moins de son poids d'eau bouillante. Il fond au-dessous du rouge et tombe en déliquescence au contact de l'air. Sa formule est



Ce sel existe tout formé dans la nature; on le rencontre en assez grande quantité au Pérou, dans le district d'Atacama; il forme des couches assez épaisses et d'une grande étendue. Il contient environ 30 pour 100 de matières terreuses. Il suffit de reprendre le produit brut par l'eau, qui ne dissout que l'azotate de soude, et l'abandonne sous forme cristalline par l'évaporation.

On l'emploie, depuis un certain nombre d'années, de préférence au nitre pour préparer en grand l'acide azotique.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SOUDE.

§ 627. Le sulfate de soude contient beaucoup d'eau de cristallisation: il s'effleurit à l'air et peut fondre dans son eau de cristallisation; le sulfate de potasse est anhydre et ne fond qu'à une température élevée. Le carbonate de potasse est déliquescent à l'air, tandis que le carbonate de soude s'effleurit en perdant son eau de cristallisation.

Les sels de soude ne donnent de précipité ni avec l'acide tartrique ni avec l'acide perchlorique, de même qu'avec le bichlorure de platine.

Ces sels jouissent donc de caractères négatifs. Leur seul caractère positif est d'être précipités par l'antimoniate de potasse, lorsqu'ils sont suffisamment concentrés. Ils communiquent à la flamme du chalumeau une coloration d'un jaune vif.

LITHIUM. Éq. = 6,5 ou 81,25.

§ 628. Découverte en 1817 par Arfwedson dans la pétalite d'Uto, la lithine fut signalée depuis dans plusieurs minéraux, tels que la triphylline, le spodumène, le lépidolithe, ainsi que dans les eaux de Carlsbad. Davy soumettant le nouvel oxyde à l'action de la pile, en isola bientôt un métal blanc présentant la plus grande ressemblance avec le potassium et le sodium, qui reçut le nom de *lithium*.

C'est un métal d'un beau blanc, qui présente l'aspect et l'éclat de l'argent. Il se conserve bien dans l'air parfaitement sec. Il est très-malléable. C'est le plus léger de tous les corps solides connus: sa pesanteur spécifique est en effet représentée par le nombre 0,59. Il fond à 180 degrés et se laisse étirer en fils avec la plus

grande facilité. Il est légèrement volatil et brûle avec une flamme blanche très-éclatante. Il attaque énergiquement l'argent, l'or et le platine. Le meilleur mode d'extraction consiste à décomposer le chlorure anhydre par la pile.

§ 629. La *lithine hydratée*, le correspondant de la potasse et de la soude caustique, s'obtient très-bien, d'après M. Troost, en fondant dans un bon fourneau à vent un mélange de

Lépidolithé pulvérisé.....	10 parties.
Carbonate de baryte.....	10 id.
Sulfate de baryte.....	5 id.
Sulfate de potasse.....	3 id.

Le mélange fond facilement et la séparation se fait d'une manière très-nette. On obtient de la sorte du sulfate de lithine, d'où l'on peut extraire cette base en le décomposant par la baryte.

La lithine est une substance blanche incristallisable dont la saveur est très-caustique; elle n'est pas très-soluble dans l'eau et n'attire pas l'humidité de l'air. Elle attaque facilement le platine lorsqu'on la chauffe sur une lame de ce métal; elle lui communique une teinte brune et détermine son oxydation.

§ 630. L'*oxyde de lithium anhydre* peut s'obtenir soit en chauffant le métal dans un courant d'oxygène sec, soit en décomposant l'azotate de lithine dans un creuset d'argent maintenu longtemps au rouge.

Cet oxyde est blanc et présente une cassure cristalline. Il n'attaque pas le platine même à une température voisine de sa fusion; il n'en est pas de même du peroxyde, composé qu'on n'a fait qu'entrevoir.

L'oxyde de lithium mis en contact avec l'eau s'y dissout en produisant un dégagement de chaleur à peine sensible. La dissolution est très-caustique et fortement alcaline.

§ 631. Les sels de lithine, tout en présentant d'assez grandes ressemblances avec les sels de potasse ou de soude, s'en distinguent néanmoins par des caractères assez nets.

La chaleur les décompose plus facilement, quelques-uns même n'exigent qu'une température peu élevée.

La plupart de ces sels sont tellement déliquescents, qu'on ne peut les faire cristalliser qu'en les abandonnant pendant très-

longtemps sous une cloche de verre à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré. L'affinité de ces sels pour l'eau nous indique suffisamment que beaucoup de réactifs qui donnent des précipités avec la potasse n'en donneront pas avec les sels de lithine. Tels sont les acides chlorique, perchlorique et tartrique. Tels sont encore le sulfate d'alumine et le bichlorure de platine.

Les carbonates de potasse et de soude, ainsi que les phosphates de ces bases, forment dans les dissolutions concentrées des sels de lithine des précipités qui ne se produisent pas en présence des sels ammoniacaux.

Chauffés au chalumeau, les composés du lithium colorent la flamme en pourpre. Cette couleur se distingue très-nettement du rouge de la strontiane qui se rapproche de l'orangé.

Pour séparer la lithine de la potasse et de la soude, il suffit d'amener ces bases à l'état de chlorure et de traiter les matières par un mélange à parties égales d'éther et d'alcool absolu qui dissout le chlorure de lithium sans toucher aux autres.

CHAPITRE TRENTE-TROISIÈME.

BARIUM. — STRONTIUM. — CALCIUM.

Extraction du barium. — Oxydes. — Préparation et propriétés de la baryte caustique et du bioxyde de barium. — Chlorure de barium. — Carbonate, sulfate, azotate de baryte. — Caractères des sels de baryte. — Extraction du strontium. — Oxydes de strontium. — Strontiane. — Carbonate et sulfate de strontiane. — Caractères des sels de strontiane. — Extraction du calcium. — Oxydes. — Préparation de la chaux dans les laboratoires et dans les arts. — Propriétés. — Examen des diverses variétés de chaux. — Chaux grasse, maigre, hydraulique. — Chlorure et fluorure de calcium. — Carbonate de chaux. — Sulfate de chaux. — Plâtre. — Stuc. — Plâtre aluné. — Phosphates de chaux. — Hypochlorite de chaux. — Essais chlorométriques. — Caractères des sels de chaux.

BARIUM. Éq. = 68,5 ou 856,25.

§ 632. Ce métal s'obtient en décomposant l'oxyde de barium par la pile. On peut également le préparer en faisant passer du potassium en vapeur sur de la baryte fortement chauffée. L'opération se fait dans un tube de fer ouvert à ses deux extrémités, dans lequel on a disposé deux petites nacelles de platine, l'une contenant de la baryte, et l'autre du potassium. Lorsque le tube possède une température suffisante, on y fait arriver un courant d'un gaz inerte, tel que de l'hydrogène, destiné à entraîner le potassium à l'état de vapeur. Le potassium décompose la baryte, s'empare de son oxygène pour former de la potasse, et le barium devient libre. On traite le barium qui reste dans la nacelle par du mercure, afin de produire un amalgame, que l'on sépare de la baryte non attaquée. On n'a plus qu'à distiller ce dernier dans un courant de gaz hydrogène pour obtenir le barium à l'état de pureté.

§ 633. Le barium est un métal qui présente la couleur et l'éclat de l'argent. Il fond au rouge. Il est plus pesant que l'eau; sa densité varie entre 4 et 5.

Le poids de son équivalent est égal à 68,5.

Le barium forme avec l'oxygène deux oxydes, savoir :

Le protoxyde, BaO , désigné plus communément sous le nom de *baryte*,

Et le bioxyde, BaO^2 .

§ 634. Le *protoxyde de barium* se rencontre en assez grande abondance dans quelques minéraux, à l'état de sulfate et de carbonate.

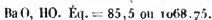
On peut préparer la baryte en décomposant le carbonate à l'aide d'une température très-élevée ; mais, dans ce cas, les vases sont toujours plus ou moins profondément attaqués, et par suite la baryte obtenue n'est pas pure. Cette décomposition est rendue plus facile par l'addition d'une certaine quantité de charbon ; il se forme, dans ce cas, de l'oxyde de carbone, et la baryte reste pour résidu. Mais elle est alors mélangée de charbon.

Fig. 165.



La baryte s'obtient plus facilement, et dans un état de pureté parfaite, en décomposant, par la chaleur, l'azotate de baryte. A cet effet, on l'introduit dans une cornue de porcelaine dont on élève graduellement la température jusqu'au rouge (*fig. 164*). Ce sel fond d'abord, puis se décompose et laisse dans le vase où l'on opère une masse poreuse : c'est la baryte.

Cet oxyde est d'un blanc grisâtre plus ou moins foncé, suivant la nature du vase dans lequel on a opéré la décomposition de l'azotate. La baryte fond seulement à la température du feu de forge. Elle est très-avide d'eau. Quand on verse ce liquide goutte à goutte sur un fragment de baryte, il se produit beaucoup de chaleur, et quelquefois on observe une incandescence assez vive. L'hydrate de baryte une fois formé ne peut plus se décomposer par la chaleur. Il a pour formule



Il est plus fusible que la baryte. L'eau dissout $\frac{1}{16}$ de son poids de baryte à la température de 100 degrés; à la température ordinaire, elle n'en dissout que $\frac{1}{32}$. Par le refroidissement d'une dissolution saturée à chaud, il se dépose des cristaux qui ont pour formule



Ce second hydrate perd, sous l'influence de la chaleur, 9 équivalents d'eau.

La baryte est un poison violent.

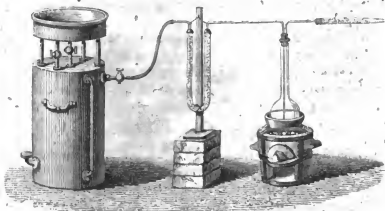
La densité de tous les composés renfermant de la baryte est très-grande; c'est à cette propriété qu'elle doit le nom qu'elle porte.

Le soufre décompose la baryte à une température élevée; il se forme du sulfate et du sulfure.

Le phosphore se comporte d'une manière analogue.

§ 635. Le *bioxyde de barium* se prépare en faisant passer un courant d'oxygène sec sur de la baryte anhydre chauffée au rouge sombre, ainsi que l'indique la *fig.* 165. Cette substance absorbe

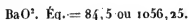
Fig 165.



le gaz en grande abondance sans changer d'aspect; on reconnaît que l'opération est terminée, lorsque l'absorption vient à cesser. Ce corps ressemble à la baryte quant à son aspect, mais il en diffère en ce qu'il ne s'échauffe pas dans son contact avec l'eau.

Au rouge vif il se décompose et abandonne la moitié de son oxygène. Nous avons mis à profit cette propriété, § 39, pour retirer de l'air atmosphérique l'oxygène qu'il renferme. Il sert à préparer l'eau oxygénée.

Il a pour formule



En faisant agir à froid l'acide sulfurique concentré sur le bioxyde de barium, M. Houzeau s'est procuré de l'oxygène doué de propriétés toutes spéciales qui le confondent avec l'ozone.

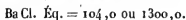
§ 636. Le *sulfure de barium* cristallise ordinairement en lames blanches semblables à des écailles. Sa saveur est âcre et sulfureuse. Il peut dissoudre une assez grande quantité de soufre et forme alors un polysulfure.

On obtient le monosulfure de barium en décomposant le sulfate de baryte par le charbon. Il a pour formule



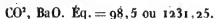
Si l'on reprend la masse par une petite quantité d'eau, le sulfure se dissout; si l'on emploie plus d'eau, le sulfure se décompose en baryte et sulfhydrate de sulfure qui cristallise en tables hexagonales. Un excès de soufre transforme le monosulfure de barium en polysulfure.

§ 637. Le *chlorure de barium* possède une saveur âcre et piquante. Il cristallise en prismes à quatre pans très-larges. Il décrépite lorsqu'on le projette sur des charbons ardents. On l'obtient facilement en faisant agir l'acide chlorhydrique sur la baryte caustique ou sur son carbonate. Il a pour formule



§ 638. Le *carbonate de baryte* est ordinairement translucide, de couleur jaune-grisâtre. Sa densité est égale à 4,33. Il se dissout à peine dans l'eau froide; il est plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

Sa formule est



On peut l'obtenir par double décomposition, en versant un carbonate alcalin dans la dissolution d'un quelconque de ses sels. On

l'obtient également en faisant réagir directement l'acide carbonique sur l'eau de baryte.

§ 639. Le *sulfate de baryte* était connu des anciens chimistes sous le nom de *spath pesant*. Il est peu soluble dans l'acide sulfurique concentré; il ne fond qu'à une température très-élevée. Lorsqu'on en fait une pâte avec de la farine et qu'on chauffe ce mélange au rouge, on obtient un produit qui luit dans l'obscurité. C'est le phosphore de Bologne.

Ce sel se trouve en très-grande abondance dans la nature. Il a pour formule



De même que le carbonate, on l'obtient par double décomposition.

Quand on verse goutte à goutte de l'acide sulfurique très-concentré sur de la baryte caustique, il se produit une élévation de température telle, que la baryte devient incandescente; on obtient alors une masse blanche qui n'est autre que du sulfate de baryte.

§ 640. L'*azotate de baryte* cristallise en octaèdres réguliers. Ce sel est anhydre. Il a pour formule



On l'obtient en faisant agir sur le sulfure de barium de l'acide azotique étendu.

L'azotate de baryte et le chlorure de barium sont employés comme réactifs dans les laboratoires, pour découvrir et doser l'acide sulfurique.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BARYTE.

§ 641. Excepté le chromate, les sels de baryte sont incolores. Leur saveur est âcre et piquante s'ils sont solubles.

L'acide sulfurique ou la dissolution d'un sulfate, même le sulfate de strontiane mis en contact avec un sel de baryte, forment un précipité blanc de sulfate de baryte.

Dans une dissolution concentrée, la potasse ou la soude donnent un précipité blanc d'hydrate de baryte.

L'ammoniaque ne produit rien.

Les carbonates de potasse, de soude ou d'ammoniaque donnent un précipité blanc de carbonate de baryte.

Une dissolution de chromate de potasse précipite une dissolution même très-étendue d'un sel de baryte. Il en est de même de l'acide hydrofluosilicique.

STRONTIUM. Éq. = 44 ou 550,0.

§ 642. Ce métal, qu'on obtient en décomposant le chlorure de strontiane par la pile, est doué d'un éclat métallique très-vif. Sa couleur est jaune pâle, il est isomorphe avec le barium. Sa pesanteur spécifique est égale à 2,5; le poids de son équivalent est égal à 44.

Il s'oxyde très-facilement à l'air et forme avec l'oxygène deux combinaisons qui présentent de grandes ressemblances avec les oxydes de barium; leur composition est exprimée par les formules

SrO , protoxyde ou strontiane,

SrO^2 , bioxyde.

§ 643. Le protoxyde de strontium, appelé vulgairement *strontiane*, se rencontre dans la nature à l'état de carbonate et de sulfate.

Cet oxyde peut être obtenu par les moyens indiqués plus haut pour la préparation de la baryte. La strontiane pure se présente sous la forme de masses poreuses d'un blanc grisâtre qui présentent la plus grande ressemblance avec la baryte. Elle ne fond qu'au feu de forge.

Quand on verse de l'eau sur la strontiane, il se dégage une grande quantité de chaleur, et l'on obtient un hydrate représenté par la formule

$\text{SrO} + \text{HO}$. Éq. = 61 ou 762,5.

Cet hydrate est indécomposable par la chaleur. Il fond à une température élevée. L'eau bouillante dissout $\frac{1}{10}$ de son poids de strontiane, et seulement $\frac{1}{100}$ à la température ordinaire. Pendant le refroidissement d'une dissolution saturée à 100 degrés, il se dépose des cristaux qui ont pour formule

$\text{SrO} + 8 \text{HO}$.

Cet hydrate perd 7 équivalents d'eau sous l'influence de la chaleur.

Les sels de strontiane, mis en contact avec l'alcool enflammé, communiquent à cette flamme une couleur pourprée.

La strontiane n'absorbe l'oxygène ni à chaud, ni à froid : on ne peut obtenir le bioxyde de strontium que par l'action de l'eau oxygénée sur la strontiane.

Le strontium s'unit au chlore et au soufre pour donner un chlorure et des sulfures qui correspondent à ceux de barium.

La strontiane présente une série de combinaisons analogues à celles que forme la baryte, et présentant avec elle l'isomorphisme le plus complet.

CARACTÈRES DES SELS DE STRONTIANE.

§ 644. Les sels de strontiane donnent, avec les carbonates alcalins, un précipité de carbonate de strontiane.

Avec l'ammoniaque, pas de précipité. L'acide sulfurique et les sulfates donnent un précipité blanc de sulfate, comme avec les sels de baryte.

Les caractères qui servent à distinguer la strontiane de la baryte sont les suivants : le chromate de potasse précipite en jaune les sels de baryte, il ne donne rien avec les sels de strontiane, lorsque les dissolutions sont suffisamment étendues ; l'acide hydrofluosilicique précipite les sels de baryte, et ne précipite pas les sels de strontiane.

Les sels de strontiane colorent en rouge pourpre la flamme de l'alcool ; avec la baryte, la flamme présente une couleur livide.

CALCIUM. Éq. = 20 ou 250.

§ 645. Ce métal s'obtient, comme le barium, par l'action d'une pile énergique sur la chaux ou mieux sur le chlorure de calcium. D'après M. Liés-Bodart, on l'obtiendrait facilement en faisant réagir le potassium sur l'iodure de calcium sous pression. A l'état de métal, ses propriétés sont peu connues. Il est jaunâtre, très-brillant et très-ductile. Sa pesanteur spécifique est de 1,58. Il fond au rouge et brûle avec une lumière très-intense. Il se conserve assez bien dans l'air sec, mais s'altère très-vite à l'air humide. Il décompose l'eau à la température ordinaire et se transforme en chaux hydratée.

Le poids de son équivalent est égal à 20.

Le calcium forme avec l'oxygène deux combinaisons, savoir :

CaO , protoxyde ou chaux,

CaO^2 , bioxyde.

§ 646. Le protoxyde de calcium ou *chaux* est connu depuis la plus haute antiquité. La chaux pure est blanche, caustique, elle attaque rapidement les tissus des matières animales. Elle ramène au bleu la teinture de tournesol rougie, verdit fortement le siróp de violettes, rougit la teinture de curcuma. Sa densité est égale à 2,3. Elle est infusible aux températures les plus élevées de nos fourneaux. Elle forme, avec les acides, des sels bien caractérisés.

Dans les laboratoires, quand on veut préparer de la chaux bien pure, on prend du marbre blanc ou du spath d'Islande, que l'on soumet à l'action d'une température très-élevée dans un creuset de terre : l'acide carbonique se dégage graduellement, et finalement il reste dans le creuset de la chaux caustique. Quand on opère en vases clos, la température doit être très-élevée, encore n'en opère-t-on pas complètement la décomposition, à moins d'entraîner l'acide carbonique à mesure qu'il est mis à nu. Pour obvier à cet inconvénient, on fait tomber de temps en temps dans le creuset rouge quelques gouttes d'eau qui, en se réduisant brusquement en vapeur, entraînent tout l'acide carbonique.

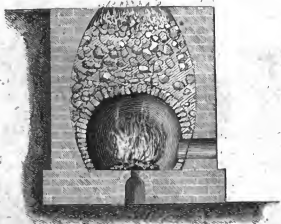
La chaux que l'on consomme dans les arts s'obtient en chauffant dans de grands fourneaux de forme variable, le carbonate de chaux plus ou moins pur qui se rencontre en abondance dans la nature. La température à laquelle cette décomposition s'effectue dans les fours employés à cet usage est bien moins élevée que celle qu'on est obligé de faire intervenir dans les laboratoires, lorsqu'on opère dans des creusets fermés. On a reconnu par l'expérience que le carbonate de chaux, chauffé dans un courant de gaz autre que l'acide carbonique, se décompose à une température moins élevée que celle qui est nécessaire quand on le renferme dans un vase clos. On conçoit, d'après cela, que le courant gazeux qui traverse la masse du carbonate à décomposer doit faciliter singulièrement le dégagement de l'acide carbonique.

§ 647. La forme des fours à chaux varie suivant les localités et la consommation plus ou moins grande de cette substance dans

les lieux mêmes où elle est fabriquée. On connaît deux systèmes de fours, les fours à cuisson continue et les fours intermittents.

Les fours intermittents (*fig. 166*) sont construits en briques

Fig. 166



réfractaires. On dispose au-dessus de la grille une voûte que l'on construit avec de grosses pierres calcaires, et l'on place au-dessus de cette voûte des morceaux de plus petite dimension, dont on diminue la grosseur à mesure que l'on arrive à l'orifice supérieur. On brûle sous la voûte des combustibles à longue flamme, en ayant soin de ménager la chaleur au commencement de l'opération. Ce n'est qu'au bout de douze heures que, la masse étant assez échauffée, on élève davantage la température. Lorsque la substance placée à la partie supérieure du four est suffisamment calcinée, on peut considérer l'opération comme terminée.

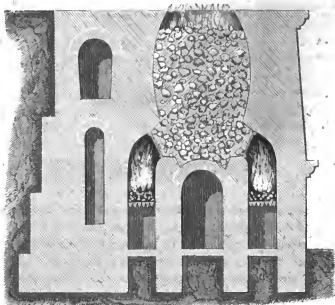
On emploie de préférence, pour opérer cette cuisson, des fagots, des brindilles, des broussailles, de la tourbe ou tout autre combustible susceptible de fournir une longue flamme, afin que cette dernière, pénétrant à travers les interstices, puisse lécher toutes les parties de la masse soumise à la calcination.

§ 648. On peut réaliser une économie considérable de combustible, en remplaçant le système des fours intermittents par celui des fours continus. Ceux-ci sont de deux sortes : dans les uns, qui présentent la forme des fourneaux à cuve, on charge la pierre calcaire

et le combustible, qui d'ordinaire est de la houille, par couches alternatives qui descendent successivement dans le fourneau. A l'aide d'orifices pratiqués à la partie inférieure, on enlève les fragments de chaux vive, puis on remplace les matières écoulées par de nouvelles charges.

* Dans le second système (*fig. 167*) la pierre calcaire et le com-

Fig. 167.



bustible sont séparés, on place ce dernier dans des foyers disposés latéralement. La cuye du fourneau possède généralement une hauteur de 8 à 10 mètres, le revêtement intérieur est formé de briques réfractaires; à l'aide d'ouvertures pratiquées à la base, on peut opérer facilement le défournement de la chaux. L'air nécessaire à la combustion pénètre par des ouvreaux; des registres extérieurs permettent d'en régler la quantité. Il faut une durée de douze heures pour que la cuisson de la pierre calcaire soit complète. La chaux, préparée par cette dernière méthode, est plus pure, ce qui se conçoit, puisqu'elle est exempte des produits étrangers que peut fournir le combustible.

L'expérience a démontré que la cuisson de la pierre calcaire se trouve singulièrement facilitée par la présence de la vapeur d'eau : c'est pour cette raison que les chauffourniers préfèrent employer la pierre, encore imprégnée de son eau de carrière à celle qui a subi une certaine dessiccation par une exposition à l'air plus ou moins prolongée.

Il arrive souvent qu'une partie du calcaire n'a pas éprouvé, de la part de la chaleur, une décomposition complète et retient une proportion plus ou moins notable d'acide carbonique ; on donne à ces produits le nom d'*incuits*.

§ 649. La chaux, préparée par les procédés que nous venons de décrire et qui porte le nom de *chaux vive*, possède les propriétés suivantes : si l'on y fait tomber de l'eau par petites portions, la température s'élève considérablement ; par suite de la combinaison qui s'établit entre ces deux substances, le volume augmente et la masse se réduit en une poussière fine dont la composition est exprimée par la formule



La chaleur qui se développe dans cette combinaison est suffisante pour enflammer la poudre. Le produit ainsi formé porte le nom d'*hydrate de chaux*, de *chaux hydratée* ou de *chaux éteinte*.

La chaux vive abandonnée à l'air en attire rapidement la vapeur aqueuse, et l'acide carbonique se délite et se transforme en un composé représenté par la formule



§ 650. L'hydrate de chaux abandonne facilement son eau sous l'influence de la chaleur, et se trouve ramené à l'état de chaux anhydre, résultat qui différencie nettement la chaux de la baryte et de la strontiane, auxquelles elle ressemble sous beaucoup de rapports.

L'hydrate de chaux forme une poussière blanche, légère, qui peut rester en suspension dans l'eau quand on agite ce liquide ; ce mélange porte le nom de *lait de chaux*.

La chaux est très-peu soluble dans l'eau ; ce liquide en dissout $\frac{1}{16}$ à la température de 15 degrés, et $\frac{1}{1216}$ seulement à la température de l'ébullition.

Si l'on soumet une dissolution de chaux dans l'eau à une évaporation lente dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, il se dépose des cristaux d'hydrate de chaux sous la forme d'hexaèdres réguliers.

§ 631. On distingue dans les arts trois variétés de chaux dont les propriétés dépendent de la nature du calcaire qui les a fournies.

Lorsque la chaux obtenue provient d'un calcaire pur ou sensiblement pur, elle jouit des propriétés suivantes. C'est une matière blanche, s'échauffant fortement dans son contact avec l'eau (assez pour déterminer la détonation de la poudre), augmentant beaucoup de volume, *foisonnant*, comme on dit, et susceptible, lorsqu'on la mêle avec une petite quantité d'eau, de former une pâte liante, grasse au toucher, qui se délite complètement dans un excès de ce liquide. Cette chaux porte le nom de *chaux grasse*; on l'emploie dans la confection de mortiers qui servent à relier les matériaux irréguliers employés dans les constructions ordinaires. Ce mortier n'est autre chose qu'un mélange de chaux et de sable quartzeux qu'on applique sur la pierre inférieure, et l'on place l'autre pierre par-dessus en exprimant le mortier par la compression, afin qu'il n'en reste entre les deux pierres qu'une couche très-mince. La chaux qui entre dans la composition de ce mortier, fixant graduellement l'acide carbonique de l'atmosphère, durcit en passant à l'état de carbonate, ou mieux, d'hydrocarbonate.

Le sable quartzeux employé dans la confection de ces mortiers ne joue qu'un rôle mécanique : il sert à diviser la chaux, à augmenter sa perméabilité, et par suite à favoriser sa combinaison avec l'acide carbonique. Il joue de plus le rôle de centre ou noyau autour duquel vient cristalliser le carbonate de chaux.

Lorsque le calcaire qu'on soumet à la cuisson renferme des quantités notables de matières étrangères, telles que quartz, oxydes de fer et de manganèse, carbonate magnésien, la chaux obtenue développe moins de chaleur par son contact avec l'eau, foisonne moins et ne forme plus une pâte liante avec ce liquide. Comme la précédente, cette chaux durcit à l'air avec le temps; comme cette dernière, elle se désagrège dans l'eau. On donne à cette variété le nom de *chaux maigre*.

Enfin si la substance étrangère que renferme le calcaire est de l'argile (silicate d'alumine) ou de la silice dans un certain état de

division, si de plus le poids de ces matières s'élève à 10 ou 20 pour 100 de celui du calcaire, la chaux que l'on obtient ne foisonne plus, et développe à peine de chaleur dans son contact avec l'eau; de plus, loin de s'y déliter, elle présente la propriété remarquable d'acquies sous ce liquide une dureté qui s'accroît avec le temps, pourvu qu'elle n'ait pas été trop fortement calcinée. On donne, par cette raison, à cette troisième variété de chaux le nom de *chaux hydraulique*.

L'hydraulicité de cette chaux tient à ce que dans la cuisson du calcaire il s'établit une combinaison chimique entre la chaux et la silice divisée à laquelle elle est mêlée, soit que cette dernière y existe à l'état libre où qu'elle s'y rencontre à l'état d'argile. La démonstration en est facile à donner : il suffit en effet de traiter la chaux hydraulique par un acide pour mettre en liberté de la silice gélatineuse, ce qui prouve incontestablement que cette substance s'y trouvait à l'état de combinaison. D'une autre part, si l'on mélange du sable quartzeux avec une quantité convenable de carbonate de chaux, on ne produit jamais qu'une chaux maigre, tandis qu'en remplaçant ce dernier par un poids égal de silice gélatineuse desséchée, puis amenée sous forme d'une poussière farineuse, on obtient une chaux douée de propriétés hydrauliques.

Ces expériences démontrent de la manière la plus évidente que la solidification des chaux hydrauliques est due à la formation d'un silicate d'alumine et de chaux, qui dans son contact avec l'eau s'hydrate en produisant une substance insoluble et douée d'une forte cohésion. Elles démontrent, en outre, la possibilité de préparer artificiellement des chaux hydrauliques en mélangeant du carbonate de chaux et de l'argile dans des proportions convenables.

Lorsque la proportion d'argile contenue dans le calcaire s'élève jusqu'à 20 et 25 pour 100 de son poids, la chaux fait prise en quelques heures; cette dernière espèce de chaux porte le nom de *ciment romain*.

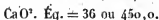
L'argile et la silice désagrégées ne sont pas les seules matières qui communiquent à la chaux des propriétés hydrauliques. La magnésie en certaine proportion produit, quoiqu'à un moindre degré, un effet semblable. Le carbonate de chaux lui-même, lorsqu'il est mélangé dans des proportions convenables à la chaux, lui fait

acquérir de faibles propriétés hydrauliques. Tel est le résultat que présentent les incuits.

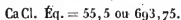
On mêle d'ordinaire aux chaux hydrauliques et aux ciments des sables quartzeux afin d'augmenter leur volume et leur dureté.

Dans les terrains très-humides, on façonne un sol artificiel en mélangeant de la chaux hydraulique avec de petits cailloux anguleux qu'on étend de façon à former une surface plane et horizontale. C'est sur ce mélange, appelé *béton*, qu'on établit la construction.

§ 652. Le *bioxyde de calcium* s'obtient en versant de l'eau oxygénée sur de la chaux, on ne peut le produire par l'action directe de l'oxygène sur la chaux. Il a pour formule



§ 653. Le chlore, mis en contact avec la chaux à une température élevée, la décompose; il se forme du *chlorure de calcium*, et l'oxygène se dégage. On obtient plus commodément le chlorure de calcium en décomposant le carbonate de chaux par l'acide chlorhydrique. Il a pour formule



Une dissolution de chlorure de calcium saturée à chaud laisse déposer par le refroidissement des cristaux prismatiques très-déliquescents dont la composition est exprimée par la formule



En remplaçant l'acide chlorhydrique par les acides bromhydrique ou iodhydrique, on obtient le bromure et l'iodure de calcium.

§ 654. Le *fluorure de calcium* se rencontre en assez grande quantité dans la nature, présentant ordinairement la forme de cubes ou d'octaèdres. Quand il est pur, il est incolore, mais le plus souvent on le trouve coloré soit en vert, soit en violet. Ce minéral est très-dur.

Il est indécomposable par la chaleur, et fusible à une température élevée. Il sert à préparer l'acide fluorhydrique. On peut le produire artificiellement en décomposant la craie par l'acide fluorhydrique.

Quand on chauffe le fluorure de calcium dans un endroit obscur,

il devient phosphorescent; quelques variétés produisent une lueur violette, d'autres une lueur verte.

Le fluorure de calcium est connu sous le nom de *spath fluor*.

§ 635. Le soufre forme avec le calcium plusieurs combinaisons qu'on peut obtenir soit en calcinant le sulfate de chaux avec du charbon, soit en faisant agir du soufre sur un lait de chaux. Dans ce dernier cas, la composition des sulfures que l'on obtient varie suivant la quantité de soufre employée et la durée de l'opération.

CARBONATE DE CHAUX. Éq. = 50 ou 625,0.

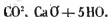
§ 636. Ce sel, que la nature nous offre à profusion, se présente sous des formes très-variées, tantôt cristallisé comme dans le *spath d'Islande*, l'*arragonite* et le marbre, tantôt amorphe, constituant la craie et les différents calcaires.

Le carbonate de chaux cristallisé peut affecter deux formes cristallines complètement incompatibles; c'est le premier cas de dimorphisme qui ait été signalé. La première variété, qui constitue le *spath d'Islande*, est caractérisée par trois clivages faciles qui conduisent à un rhomboédre de 105 degrés. Ses formes, quoique très-variées, peuvent toutes être ramenées au même type. Ses cristaux, incolores et d'une transparence parfaite, présentent le phénomène de la double réfraction. Sa densité est de 2,7.

La seconde variété, qui porte le nom d'*arragonite*, forme des prismes rectangulaires de 116° 16'. Ces cristaux sont d'un blanc laiteux; leur densité est de 3,75. Quant aux propriétés chimiques de cette substance, elles sont exactement les mêmes que celles du *spath d'Islande*. Lorsqu'on chauffe légèrement l'*arragonite*, elle se désagrége et se transforme en une multitude de petits rhomboédres ayant la forme du *spath d'Islande*. D'une autre part, une dissolution de bicarbonate de chaux maintenue chaude ne tarde pas à laisser déposer des cristaux prismatiques de carbonate neutre présentant la forme de l'*arragonite*.

Enfin on peut obtenir à volonté, de la dissolution d'un sel calcaire, du *spath d'Islande* ou de l'*arragonite*, suivant qu'on opère la précipitation à chaud ou à froid : dans le premier cas, il se sépare de petits cristaux rhomboédriques; dans le second, on obtient des prismes.

Le carbonate de chaux forme un hydrate cristallisable qui présente la forme de rhomboédres dont la composition est exprimée par la formule



Ce composé s'obtient en abandonnant à l'air, à une basse température, une dissolution de chaux dans de l'eau sucrée.

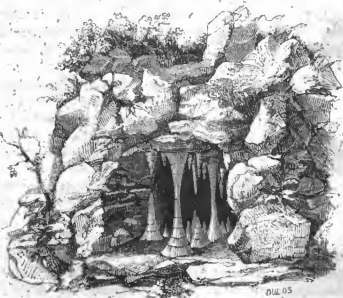
Le carbonate de chaux se rencontre encore dans certaines eaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Lorsque ces eaux arrivent à la surface du sol, l'acide carbonique venant à se dégager, il se forme un dépôt calcaire qui peut acquérir un certain volume. Les eaux de la fontaine de Saint-Allyre, près de Clermont, celles de la fontaine de San-Filippo, en Toscane, sont très-chargées de bicarbonate de chaux; il suffit de plonger et de laisser séjourner pendant un certain temps des objets quelconques, tels que corbeilles, fruits, médailles, dans l'eau de ces sources, pour les voir se recouvrir d'une couche plus ou moins épaisse de carbonate de chaux cristallisé. On peut s'expliquer aussi de la même manière la formation de stalactites et des stalagmites (*fig.* 168). Supposons, en effet, que des eaux chargées de bicarbonate de chaux arrivent par infiltration à la partie supérieure d'une excavation; chacune des gouttes d'eau chargée du sel calcaire abandonnant au contact de l'air son excès d'acide carbonique, il se séparera du carbonate de chaux cristallisé; une nouvelle goutte succédant à la première, un nouveau dépôt se formera, de sorte que de proche en proche, au bout d'un grand nombre d'années, il se sera produit un cône dont la pointe sera dirigée vers le bas. Mais une partie de l'eau qui suinte tombera sur le sol avant d'avoir abandonné son excès d'acide carbonique, de sorte qu'il se formera sur le sol un second cône dont la pointe sera dirigée vers le sommet de la grotte. Au bout d'un temps considérable, ces deux cônes se rejoignant, forment de véritables colonnes.

Enfin on rencontre encore le carbonate de chaux dans le règne animal; il fait partie des os des animaux, des coquilles d'œufs et de la carapace des écrevisses.

Le carbonate de chaux se décompose à une température élevée, comme nous l'avons vu § 646 lorsque nous avons décrit la préparation de la chaux. Si maintenant, au lieu d'opérer dans un creuset ou dans un fourneau à air libre, on chauffe la matière à une tem-

pérature très-élevée dans un appareil suffisamment bien fermé pour

Fig. 168.



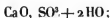
empêcher l'acide carbonique de se dégager, comme dans un cañon de fusil par exemple, on remarque, en tenant compte de la pression qu'exerce l'acide carbonique qui s'est produit, que le carbonate s'est fondu, et que, par le refroidissement, il s'est pris en une masse cristalline qui présente tous les caractères du marbre.

SULFATE DE CHAUX. Éq. = 68 ou 850,0.

§ 657. Ce sel, très-répandu dans la nature, quoique moins que le précédent, est fréquemment employé dans les arts; le plâtre, en effet, n'est autre chose que du sulfate de chaux. On le rencontre sous deux états différents, tantôt anhydre et tantôt hydraté. A l'état anhydre, il constitue le minéral connu sous le nom d'*anhydrite*, et sa formule est



A l'état hydraté, il a pour formule



on le désigne alors sous les noms de *gypse*, *Pierre à plâtre*, *Pierre à Jésus* : il existe en très-grande quantité dans les environs de Paris, et constitue des bancs assez considérables.

On rencontre quelquefois des cristaux de gypse parfaitement définis ; ils affectent alors la forme de fers de lance. Ces cristaux sont très-tendres, se rayent facilement avec l'ongle, et peuvent se cliver en lames extrêmement minces.

On connaît encore une variété de sulfate de chaux, composée d'une multitude de petits cristaux entrelacés les uns dans les autres, formant des masses blanches translucides ; cette variété constitue l'albâtre gypseux, bien différent de l'albâtre des anciens, qui n'est autre chose que la variété de carbonate de chaux stalactiforme.

Enfin on peut le préparer artificiellement, en versant une dissolution de sulfate de potasse ou de soude dans la dissolution d'un sel de chaux.

Le sulfate de chaux est très-peu soluble dans l'eau, il en exige 400 parties au moins pour se dissoudre.

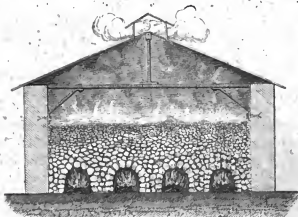
Les eaux de puits des environs de Paris contiennent une certaine quantité de ce sel en dissolution. On dit alors qu'elles sont *séléniteuses*, et, dans ce cas, elles sont impropres aux usages domestiques, tels que le savonnage, la cuisson des légumes, etc. Si l'on évapore des quantités souvent répétées de cette eau, sans enlever le dépôt à mesure de sa formation, ainsi qu'il arrive dans les chaudières à vapeur, on observe que le sulfate de chaux qui s'est séparé présente quelquefois la forme de cristaux en fer de lance.

§. 638. Le sulfate de chaux hydraté abandonne l'eau qu'il contient à 200 degrés. Celui qui est cristallisé perd sa transparence, et se divise en un grand nombre de petites lamelles minces.

La fabrication du plâtre destiné aux constructions s'opère de la manière suivante (*fig. 169*) : On forme avec les plus gros morceaux de pierre à plâtre crue, telle qu'on la retire du sol, une série de petites voûtes très-rapprochées les unes des autres, et qu'on recouvre de morceaux un peu moins gros ; on diminue la grosseur des pierres au fur et à mesure que l'on arrive à la hauteur que doit avoir la masse du four. On allume ensuite dans chaque voûte des fagots ou tout autre combustible analogue susceptible de donner une longue flamme qui, pénétrant dans la masse du four par les interstices

laissés entre les morceaux de pierre, dessèche ces dernières en

Fig. 169.



leur faisant perdre une partie de leur eau d'hydratation. Lorsque le plâtre est suffisamment cuit, ce que l'ouvrier reconnaît facilement, on le réduit en poudre sous des battes ou mieux à l'aide de moulins; c'est sous cette forme qu'il est livré au commerce.

Quand on veut l'employer pour faire des revêtements, on le délaye avec de l'eau, de manière à former une bouillie que l'on peut appliquer avec facilité. Après quelques instants, la masse s'échauffe sensiblement en même temps que le sel s'unit à l'eau, dont il peut solidifier une quantité considérable en donnant naissance à de petits cristaux de sulfate hydraté qui se réunissent de manière à former un corps solide. Le plâtre augmente sensiblement de volume au moment de sa solidification, ce qui le rend précieux pour les mouleurs, parce qu'en effet il pénètre alors dans les plus petites cavités du moule. Le plâtre destiné au moulage des objets délicats doit être cuit avec un grand soin et hors du contact du combustible. On emploie à cet effet des fragments de gypse en fer de lance, qu'on cuit dans des fours analogues à ceux des boulangers, à une température bien inférieure au rouge sombre.

§ 659. Quand on gâche le plâtre avec une dissolution de colle forte, il devient beaucoup plus dur que lorsqu'il a été mêlé avec de l'eau pure. Le produit qui en résulte peut acquérir un beau poli lorsqu'on le frotte avec des corps durs; il porte alors le nom

de *stuc*. On peut colorer le stuc en jaune avec de l'hydrate de peroxyde de fer, en vert avec de l'oxyde de chrome, etc. Si l'on veut obtenir des stucs de différentes couleurs, il suffit de mélanger avant leur solidification des masses de plâtre colorées par des oxydes différents. Le stuc bien poli et convenablement coloré ressemble beaucoup au marbre.

On fabrique encore avec le plâtre un composé plus inaltérable que le stuc, et qui ressemble encore davantage au marbre. On l'obtient en gâchant le plâtre avec une dissolution d'alun de potasse, dans la proportion d'environ 10 parties de ce sel pour 100 parties de plâtre. Quand la masse est solidifiée, on la cuit de nouveau, on la réduit en poudre, et on l'emploie comme le plâtre ordinaire. La prise de ce dernier exige un temps plus considérable que celle du plâtre ordinaire, mais il acquiert une plus grande dureté. Le plâtre ainsi préparé, qu'on désigne sous le nom de *plâtre aluné*, sert à former des ornements qui peuvent résister assez longtemps à l'action de l'eau. Il sert également à faire des dalles; mais il convient, pour ce dernier usage, de mêler le plâtre avec du sable qui augmente encore sa dureté.

PHOSPHATES DE CHAUX.

§ 660. L'acide phosphorique s'unit en plusieurs proportions avec la chaux. Les composés tribasiques, c'est-à-dire ceux qui correspondent à l'acide phosphorique ordinaire PhO^3 , 3HO , sont les mieux connus. Nous indiquerons d'une manière sommaire ces différents composés :

Phosphate de chaux des os. On le rencontre dans le règne animal; il est connu sous le nom d' <i>apatite</i>	PhO^3 , 3CaO ;
Phosphate tribasique obtenu en décomposant le phosphate de soude par le chlorure de calcium.....	PhO^3 , $(2\text{CaO}, \text{HO})$;
Phosphate acide obtenu en traitant la cendre d'os par l'acide sulfurique.....	PhO^3 , $(\text{CaO}, 2\text{HO})$;
Métaphosphate obtenu par la calcination du précédent.....	PhO^3 , CaO .

HYPOCHLORITE DE CHAUX. Éq. = 71,5 ou 893,75.

§ 661. Ce sel s'obtient en faisant agir de l'acide hypochloreux sur un lait de chaux, et ayant soin toutefois que la chaux soit en excès.

Dans le commerce on donne le nom de *chlorure de chaux* à un mélange d'hypochlorite de chaux, de chlorure de calcium et de chaux hydratée. Ce mélange s'obtient en faisant agir le chlore gazeux sur la chaux éteinte. A cet effet, on fait arriver un courant de chlore, dans de grandes chambres de maçonnerie aux murailles desquelles on a fixé des tablettes horizontales, recouvertes de chaux éteinte sur une épaisseur de 2 centimètres au plus. On obtient de la sorte une matière blanche qui, traitée par l'eau, abandonne à ce liquide, l'hypochlorite de chaux et le chlorure de calcium, et possède des propriétés décolorantes qui sont utilisées avec avantage dans le blanchiment des étoffes.

Cette propriété de l'hypochlorite de chaux de détruire les matières colorantes d'origine organique étant susceptible d'une importante application, on conçoit que l'acheteur qui en consomme de très-grandes quantités doit en connaître d'avance la valeur.

Ces analyses portent le nom d'*essais chlorométriques*; elles ont pour but de rechercher quels sont les poids de ces chlorures qui décolorent un même volume d'une dissolution titrée de matière colorante organique. Les valeurs de ces chlorures seront nécessairement en raison inverse de ces poids.

§ 662. La matière organique à laquelle on donne la préférence est la dissolution de l'indigo dans l'acide sulfurique, parce que la décoloration de cette liqueur se manifeste d'une manière très-tranchée en passant du bleu foncé au jaune.

Cette dissolution normale d'indigo doit être préparée de telle sorte, que 1 litre de la liqueur soit décoloré par 1 litre de gaz chlore bien sec.

Pour arriver à la détermination de ce titre, il faut commencer par préparer une dissolution normale de chlore, résultat auquel on parvient en opérant de la manière suivante : On emplit un flacon de 1 litre de chlore sec à la température de 0 degré et sous la pression de 0^m,760, puis on le renverse dans une cuve renfermant une dissolution de potasse caustique très-étendue. Si le gaz

est parfaitement pur, le liquide l'absorbe graduellement, et finit par remplir entièrement le flacon. Cette dissolution de potasse chlorée qui renferme son propre volume de chlore est employée pour établir la valeur de la dissolution normale d'indigo. A cet effet, on étend la dissolution d'indigo de telle sorte, qu'un volume de cette dissolution soit exactement décoloré par un volume égal de la dissolution précédente.

Ces opérations préliminaires étant effectuées, on procède à l'analyse de la substance même. On choisit dans différentes parties de la masse des fragments de chlorure, de manière à se procurer un échantillon homogène, puis on prend dans ce dernier 10 grammes que l'on broie dans un mortier de porcelaine avec de l'eau, on verse le tout sur un filtre placé sur un vase jaugeant exactement 1 litre (*fig. 170*). On rince le mortier avec une petite quantité d'eau que l'on jette sur le filtre, et l'on répète ainsi les lavages jusqu'à ce que la totalité des chlorures soit entraînée, en ayant bien soin toutefois de ne pas dépasser le volume de 1 litre. On remplit jusqu'à la division 0 une burette graduée de la dissolution ainsi préparée (*fig. 171*); on prend, d'autre part, avec une pi-

Fig. 170.



Fig. 171.



Fig. 172.



Fig. 173.



pette (*fig. 172*) 100 centimètres cubes de la dissolution normale d'indigo que l'on verse dans un vase légèrement conique (*fig. 173*). On agite le vase avec la main, tout en versant lentement avec la burette le chlorure décolorant; quand on approche du moment de la décoloration, on verse le chlorure goutte à goutte, et l'on arrête aussitôt que la décoloration est complète. Supposons qu'il ait fallu 115 divisions de la burette pour produire la décoloration, le titre du chlorure sera $\frac{100}{115} = 86,9$.

Si l'essai pouvait se faire d'une manière inverse, le nombre de divisions de la liqueur employée ferait immédiatement connaître le titre du chlorure. Il ne saurait néanmoins en être ainsi, car la liqueur d'indigo dont on fait usage étant acide, les premières portions dégageraient une quantité de chlore supérieure à celle qui serait nécessaire pour détruire la matière colorante qu'elle trouve sur son passage; dès lors il y aurait perte de chlore et l'essai serait inexact. On n'a rien de semblable à redouter, lorsqu'on verse le chlorure dans la liqueur colorée, le chlore se trouvant toujours en présence d'un excès d'indigo.

§ 663. La dissolution normale d'indigo pouvant s'altérer facilement, et par suite déterminer des erreurs, on la remplace aujourd'hui par une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution s'obtient en traitant 4,439 d'acide arsénieux pur par environ 2 décilitres d'acide chlorhydrique, on étend d'eau cette dissolution, de manière à lui faire occuper très-exactement le volume de 1 litre. L'emploi de cette liqueur arsénieuse est basé sur la propriété que possède le chlore de transformer l'acide arsénieux en acide arsénique. Il est facile de se rendre compte du moment où la transformation est complète; il suffit pour cela de colorer la liqueur par quelques gouttes d'indigo, la décoloration se manifestant aussitôt que le chlore arrive en excès, et seulement à cette époque, l'action du chlore s'exerçant de préférence sur l'acide arsénieux. Le premier essai ne doit être considéré que comme approximatif; il est bon, pour obtenir un résultat exact, de le recommencer et de n'ajouter les quelques gouttes de dissolution d'indigo destinées à colorer la liqueur arsénieuse que lorsqu'on approche de la saturation, ce que l'essai précédent a permis de connaître.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, pour transformer en acide arsénique la proportion d'acide arsénieux contenue dans un volume déterminé de liqueur normale, il faut employer un volume du chlorure décolorant inversement proportionnel au titre de ce chlorure. De là la nécessité de faire un calcul pour obtenir ce titre, calcul très-simple ainsi qu'on en a pu juger. Néanmoins, pour l'éviter, M. Gay-Lussac a construit des tables dans lesquelles sont inscrits les degrés chlorométriques qui correspondent au nombre de divisions de la burette employées pour décomposer la liqueur

normale, et M. Collardeau, dans le but de simplifier encore, a proposé l'emploi de burettes sur lesquelles sont inscrits les degrés chlorométriques à côté des divisions de l'instrument.

CARACTÈRES DISTINGTIFS DES SELS DE CHAUX.

§ 664. Les sels de chaux se reconnaissent aux caractères suivants : Ils ne sont pas précipités par l'ammoniaque; ils le sont, au contraire, par les carbonates alcalins.

Avec l'acide sulfurique ou les sulfates solubles, on obtient un précipité blanc si les dissolutions sont suffisamment concentrées.

Avec l'acide oxalique et les oxalates de potasse ou d'ammoniaque, il se forme un précipité blanc qui se manifeste dans des dissolutions même très-étendues. Le dépôt, insoluble dans l'acide acétique, se redissout facilement dans les acides azotique et chlorhydrique.

La potasse ou la soude donnent un précipité blanc de chaux hydratée, si les liqueurs sont concentrées.

Les sels de chaux communiquent à la flamme de l'alcool une couleur jauné-rougeâtre différente de celle que lui donnent les composés du strontium.



CHAPITRE TRENTE-QUATRIÈME.

MAGNÉSIUM. — GLUCINIUM. — ALUMINIUM.

Extraction et propriétés du magnésium. — Oxyde de magnésium ou magnésie. — Chlorure de magnésium. — Sulfate de magnésie. — Silicates de magnésie. — Carbonate de magnésie. — Phosphate de magnésie. — Phosphate ammoniaco-magnésien. — Caractères des sels de magnésie. — Glucinium. — Glucine. — Extraction et propriétés de l'aluminium. — Oxyde d'aluminium ou alumine. — Chlorure d'aluminium. — Sulfate d'alumine. — Aluns. — Argiles. — Généralités sur la fabrication des poteries. — Caractères des sels d'alumine.

MAGNÉSIUM. Éq. = 12 ou 150.

§ 665. Les oxydes formés par les métaux terreux résistant à l'action des piles les plus énergiques, Davy pensa qu'on pourrait obtenir les radicaux des terres en faisant réagir la vapeur de potassium sur ces composés préalablement soumis à l'action d'une température élevée. L'expérience n'eut aucun succès, et jusqu'en 1827 il fut impossible d'isoler les métaux terreux, bien que leur existence parût incontestable, lorsque Wöhler, remplaçant les oxydes par les chlorures correspondants, démontra que ces derniers étaient facilement décomposés par le potassium à une température peu élevée, et obtint ainsi quelques-uns de ces radicaux. En faisant l'application de ce principe, d'une simplicité parfaite, M. Bussy se procura le magnésium en plaçant au fond d'un creuset de platine des globules de potassium aplatis, et par-dessus du chlorure de magnésium anhydre en fragments. Le creuset étant recouvert de son couvercle qu'on y fixe à l'aide de fils de fer, on élève la température au moyen d'une lampe à alcool. La réaction s'accomplit un peu au-dessus du rouge sombre avec une vive déflagration qui projetterait au loin le couvercle s'il n'était pas solidement attaché. Le potassium se substitue au magnésium qu'il met

en liberté. On sépare ce dernier du chlorure de potassium en traitant par l'eau la masse refroidie; le magnésium reste alors sous la forme de globules métalliques.

De son côté, Bunsen s'est procuré le magnésium en décomposant le chlorure anhydre de ce métal par la pile.

Enfin plus récemment, MM. Deville et Caron ont obtenu ce métal à l'aide de la méthode suivante :

On jette dans un creuset rougi un mélange composé de

- 6 parties de chlorure de magnésium anhydre,
- 1 partie de chlorure de potassium,
- 1 partie de fluorure de calcium,
- 1 partie de sodium découpé.

On couvre le creuset qu'on chauffe fortement de manière à fondre la masse, on agite vivement avec un ringard pour réunir les globules du magnésium, puis on laisse refroidir. Après refroidissement complet, on brise le creuset et l'on trouve au milieu de la scorie de gros globules de magnésium qu'on purifie par une nouvelle fusion.

§ 666. Les globules de magnésium obtenus par l'action de la pile présentent une texture tantôt lamelleuse, tantôt grenue ; dans le premier cas, le métal est d'un blanc d'argent ; dans le second, il est plus mat et présente une teinte bleuâtre. Sa densité est de 1,743. Il fond à une chaleur rouge modérée. Complètement inaltérable à l'air sec, il se ternit promptement dans l'air humide, en se recouvrant d'une couche d'hydrate de magnésie.

Lorsqu'il est parfaitement pur, il présente la blancheur et l'éclat de l'argent. Il est volatil et peut être distillé comme le zinc.

Chauffé au rouge, il brûle dans l'air avec un vif éclat, en se transformant en magnésie. Ce dégagement de lumière est des plus remarquables quand la combustion se fait dans l'oxygène. Il décompose très-lentement l'eau froide et pure, mais très-rapidement lorsqu'elle est acidulée. L'acide sulfurique concentré le dissout très-difficilement ; il en est de même d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant. Il se dissout très-facilement dans l'acide chlorhydrique et même dans les dissolutions des chlorures alcalins avec dégagement d'hydrogène.

Il s'enflamme lorsqu'on le chauffe dans le chlore et la vapeur

de brome. Sa combustion dans les vapeurs d'iode et de soufre est très-vive.

MAGNÉSIE. Éq. = 20 ou 250.

§ 667. Le magnésium forme avec l'oxygène une seule combinaison, qu'on désigne sous le nom de *magnésie*.

La magnésie ne se rencontre pas à l'état libre dans la nature ; elle existe dans les eaux de la mer, combinée à l'acide sulfurique et au chlore. On la trouve également à l'état de carbonate, tantôt pur, tantôt associé au carbonate de chaux.

On l'obtient par différents moyens. Le premier consiste à verser dans une dissolution d'un sel magnésien de la potasse caustique, mais le précipité de magnésie qui se forme étant très-difficile à laver, on préfère remplacer la potasse par son carbonate. On obtient de la sorte un précipité blanc, pulvérulent, d'hydrocarbonate de magnésie plus facile à laver que le précédent. C'est à l'aide de cet hydrocarbonate, que l'on trouve dans le commerce en très-grande abondance, que l'on prépare la magnésie. Il suffit de le calciner dans un creuset à l'abri du contact de l'air ; l'acide carbonique se dégage, et l'on obtient la magnésie, qui se présente sous la forme d'une poudre très-légère. Cette magnésie, parfaitement pure, est généralement connue sous le nom de *magnésie calcinée*.

On pourrait obtenir un produit plus dense et plus cohérent en décomposant l'azotate par la chaleur.

§ 668. La magnésie se présente sous la forme d'une poudre blanche très-légère, infusible aux plus hautes températures qu'il nous soit possible de produire dans nos fourneaux ; elle est fusible à la température dégagée dans le chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

Elle est très-peu soluble dans l'eau ; néanmoins, l'eau qui a séjourné quelque temps sur la magnésie caustique verdit le sirop de violettes et ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide. Elle est précipitée de ses dissolutions par la chaux ; elle est insoluble dans la potasse et la soude.

La magnésie anhydre a pour formule



Lorsqu'elle est mise en contact avec l'eau, elle ne s'échauffe pas,

mais elle s'y unit graduellement en formant un monohydrate que l'on représente par la formule



Par la chaleur, on peut lui faire perdre cet équivalent d'eau, et le ramener à l'état d'oxyde anhydre.

La magnésie est employée comme contre-poison de l'acide arsénieux; elle forme avec ce dernier une combinaison insoluble qui n'exerce par conséquent plus d'action sur l'économie animale.

§ 669. Le *chlorure de magnésium* s'obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange de charbon et de magnésie chauffé au rouge. On l'obtient encore en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'hydrocarbonate de magnésie; dans ce cas il est hydraté: par l'évaporation, à siccité, il se dépose des cristaux qui ont pour formule



Si l'on ajoute au chlorure hydraté du sel ammoniac en excès, puis qu'on évapore à sec, le chlorure doublé ne se décompose pas. Il suffit de le calciner au rouge dans un creuset pour obtenir du chlorure de magnésium anhydre parfaitement pur. Ce mode de préparation est plus commode que le précédent.

Ce composé possède une saveur amère; il est très-déliquescant. L'alcool en dissout la moitié de son poids.

Le chlorure de magnésium hydraté se décompose sous l'influence de la chaleur; de l'acide chlorhydrique se dégage, et de la magnésie reste pour résidu. C'est à cette décomposition qu'il faut rapporter la présence de l'acide chlorhydrique dans les dernières portions recueillies dans la distillation de l'eau.

Le *fluorure de magnésium* s'obtient en dissolvant la magnésie dans l'acide fluorhydrique, il retient de l'eau de cristallisation.

Le magnésium se combine également avec le brome et l'iode, et forme des combinaisons qui ont beaucoup de ressemblance avec le chlorure hydraté.

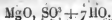
SULFATE DE MAGNÉSIE. Eq. = 60 ou 750.

§ 670. Ce sel existe en dissolution dans quelques eaux minérales et notamment dans celles de Sedlitz, de Pullna en Bohême, et

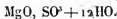
dans celles d'Epsom en Angleterre. Il est employé fréquemment en médecine comme purgatif. La formation du sulfate de magnésie paraît résulter de la réaction du sulfate de chaux sur le calcaire magnésien; tel est du moins le résultat qu'on obtient lorsqu'on fait digérer des eaux chargées de sulfate de chaux sur du carbonate de magnésie. On peut le retirer des eaux qui le contiennent en les soumettant à une évaporation spontanée ou en les concentrant par la chaleur.

Le sulfate de magnésie peut s'obtenir également en traitant le carbonate de magnésie naturel ou des calcaires très-riches en magnésie, tels que la dolomie, par l'acide sulfurique.

Le sulfate de magnésie cristallise à la température ordinaire sous la forme de prismes allongés; ces cristaux ont pour formule



Si la cristallisation s'opère à une température élevée, les cristaux contiennent 6 équivalents d'eau; à une température inférieure à zéro, on obtient de gros cristaux dont la composition est représentée par



Le sulfate de magnésie possède une saveur très-amère. Il est efflorescent; par l'action de la chaleur, il éprouve la fusion aqueuse; à 240 degrés il retient encore 1 équivalent d'eau qu'on peut lui faire perdre à une température plus élevée, sans le décomposer; il fond à la chaleur rouge.

Le sulfate de magnésie est susceptible de se combiner avec les sulfates alcalins, il donne alors naissance à des sels doubles qui cristallisent avec facilité. On rencontre dans les eaux mères des salines des cristaux de sulfate double de magnésie et de potasse qui ont pour formule

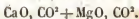


qui ne diffère du sel cristallisé à la température ordinaire qu'en ce que 1 équivalent d'eau s'y trouve remplacé par 1 équivalent du sulfate alcalin.

§ 671. Les *silicates de magnésie* sont très-nombreux; ils sont généralement combinés avec de l'eau; ils sont connus des miné-

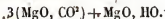
ralogistes sous des noms différents, tels que l'*écume de mer*, le *péridot*, le *talc*, la *serpentine*, qui est un silicate de magnésie combiné avec de l'hydrate de la même base. Le *pyroxène* et l'*amphibole*, qui constituent des roches anciennes, sont des silicates de magnésie combinés au silicate de chaux. Quelquefois la magnésie se trouve remplacée par du protoxyde de fer, ce qui donne à ces composés une couleur verte ou noire. On trouve fréquemment de beaux cristaux de pyroxène dans les scories des hauts fourneaux.

§ 672. Le *carbonate de magnésie* existe tout formé dans la nature; on le rencontre soit à l'état de masses compactes, soit cristallisé en rhomboédres entièrement isomorphes avec le spath d'Islande. M. de Senarmont est parvenu à le reproduire récemment par double décomposition. On le trouve encore à l'état de combinaison avec le carbonate de chaux. Les minéralogistes lui donnent alors le nom de *dolomie*; il a pour formule



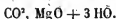
Haidinger a jeté du jour sur la formation de ce produit au moyen de l'expérience suivante : Si l'on chauffe dans un tube de verre scellé à la lampe un mélange de carbonate de chaux et de sulfate de magnésie dissous dans l'eau, il se forme de la dolomie et du sulfate de chaux. Nous avons vu plus haut, § 670, qu'à une basse température c'est le phénomène inverse qui se produit.

Le carbonate de magnésie est insoluble dans l'eau; on peut l'obtenir dans les laboratoires en versant un carbonate alcalin dans la dissolution d'un sel de magnésie; il se forme un précipité blanc qui est un hydrocarbonate magnésien. On le rencontre dans le commerce sous la forme de pains carrés très-légers; il est alors connu sous le nom de *magnésie blanche* (*magnesia alba*). Cet hydrocarbonate a pour formule

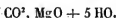


On peut obtenir un bicarbonate de magnésie en faisant passer un courant d'acide carbonique jusqu'à dissolution complète dans de l'eau tenant en suspension du carbonate neutre; on obtient, dans cette circonstance, du bicarbonate de magnésie. La dissolution de ce bicarbonate abandonnée à l'air laisse dégager une partie de son acide carbonique, il se dépose alors de beaux prismes

hexaèdres de carbonate de magnésie hydraté dont la composition est exprimée par la formule

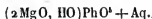


Si la dissolution du bicarbonate s'effectue spontanément à une très-basse température, les cristaux présentent la composition

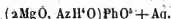


Ils s'effleurissent à l'air très-rapidement. Enfin lorsqu'on évapore à chaud dans un courant continu d'acide carbonique une dissolution de bicarbonate de magnésie, les cristaux qui se déposent sont anhydres et présentent la forme de l'arragonite.

§ 673. Le *phosphate de magnésie*, produit par double décomposition, a pour formule



Si, dans cette substance, on remplace la molécule d'eau basique par une molécule d'oxyde d'ammonium, on obtient un composé qui se dépose graduellement de l'urine à mesure qu'elle se putréfie, et qu'on rencontre en outre dans un grand nombre de calculs urinaires. La composition de ce phosphate est exprimée par la formule



Ce sel offre beaucoup d'intérêt dans l'analyse chimique, car c'est ordinairement sous cette forme qu'on précipite la magnésie de ses dissolutions pour la doser.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE MAGNÉSIE.

§ 674. Les sels de magnésie possèdent une saveur amère très-prononcée.

Leurs dissolutions donnent :

Avec les bicarbonates de potasse ou de soude, pas de précipité à froid, précipité de carbonate à chaud ;

Avec les carbonates alcalins neutres, on obtient un précipité blanc d'hydrocarbonate de magnésie ;

Avec la potasse ou la soude, il se forme un précipité blanc d'hydrate insoluble dans un excès du réactif.

L'ammoniaque donne, avec une dissolution neutre, un précipité blanc identique au précédent. Si la liqueur contient un sel ammoniacal, ou bien si la liqueur est suffisamment acide pour former avec l'ammoniaque un sel ammoniacal, il ne se produit pas de précipité.

Le carbonate d'ammoniaque ne précipite pas à froid les sels de magnésie, la précipitation est fort incomplète à chaud.

Le phosphate de soude, en présence des sels ammoniacaux, donne un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

Enfin au chalumeau, les sels de magnésie humectés avec de l'azotate de cobalt, donnent par la calcination une masse couleur de chair.

GLUCINIUM. Éq. = 6,96 ou 87,0.

§ 675. Ce métal, obtenu par M. Wöhler en décomposant le chlorure de magnésium par le potassium, a été récemment étudié avec beaucoup de soin par M. Debray.

Ce métal ressemble beaucoup pour l'aspect à l'aluminium. Sa température de fusion est inférieure à celle de l'argent, sa pesanteur spécifique est égale à 2,1. L'air et l'eau ne l'altèrent point à froid. Au rouge, il brûle à l'air avec un éclat très-vif. L'acide chlorhydrique le dissout très-facilement. On peut le forger et on le lamine à froid sans même qu'il soit besoin de le recuire.

Le glucinium forme avec l'oxygène une seule combinaison, découverte en 1797 par Vauquelin : c'est la *glucine*. Cette base s'extraît de l'émeraude de Limoges, qui n'est autre qu'un silicate double basique de glucine et d'alumine.

C'est une poudre blanche, insoluble, insipide, dont la densité est égale à 3,0. Soluble dans la potasse, cette base se dissout aussi très-facilement dans une solution de carbonate d'ammoniaque, ce qui la distingue de l'alumine et permet de l'en séparer.

Cet oxyde, qui ressemble beaucoup à l'alumine, avait été représenté par la formule



D'après les recherches récentes de M. Debray, on devrait la formuler de la manière suivante :

$G^{10}O$. Éq. = 14,96 ou 187,0.

Le *chlorure de glucinium* ressemble beaucoup au chlorure d'aluminium et s'obtient par un procédé tout semblable. Il est blanc, déliquescent, fusible et volatil. Sa dissolution aqueuse se décompose par l'évaporation, de l'acide chlorhydrique se dégage, et l'on obtient pour résidu de la gline.

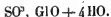
La composition du chlorure de glucinium est exprimée par la formule



Le *sulfate de glucine* cristallise en gros octaèdres qui dérivent du prisme droit à base carrée. Il s'effleurit dans un air sec et chaud.

L'eau en dissout environ son propre poids à la température de 14 degrés. L'eau bouillante peut en dissoudre une proportion illimitée.

Sa composition est représentée par la formule



On rencontre dans la nature un silicate double de glucine et d'alumine qui porte le nom d'*émeraude*. Ce minéral, qui renferme environ 13,6 de glucine, sert à préparer cette base. Pour le rendre attaquant par les acides, on le pulvérise, puis on le mélange avec 50 pour 100 de son poids de chaux vive. Le mélange étant chauffé à la température d'un fourneau à vent, fournit un verre qu'on pulvérise et qu'on attaque par de l'acide azotique étendu. Le produit de cette attaque étant évaporé pour chasser l'excès d'acide, on calcine les azotates, puis on reprend le résidu de la calcination par l'eau chargée de sel ammoniac. L'azotate de chaux est rapidement dissous, et la chaux, décomposant graduellement le sel ammoniacal, passe à l'état de chlorure soluble, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque. Le produit qui refuse de se dissoudre est alors traité par l'acide azotique pour séparer la silice et le mélange des azotates par le carbonate d'ammoniaque qui dissout la glucine seule. La liqueur étant portée à l'ébullition, le carbonate d'ammoniaque se dégage en entier, et bientôt le carbonate de glucine se sépare sous la forme d'une poudre blanche assez dense et par suite facile à laver.

La calcination de ce carbonate fournit de la glucine pure.

Les sels de glucine ne présentant jusqu'à présent aucune applica-

tion, je me contenterai de vous faire connaître leurs caractères généraux.

Ils présentent une saveur douceâtre avec un arrière-goût astringent.

La potasse, la soude et les carbonates alcalins y font naître un précipité blanc qu'un excès de réactif redissout.

Le cyanoferrure de potassium ne les précipite pas. Les sels de glucine ne forment pas d'alun lorsqu'on les traite par le sulfate de potasse.

La propriété caractéristique de ces sels est de former avec l'ammoniaque un précipité blanc gélatineux qui se dissout avec facilité dans un excès de carbonate d'ammoniaque. Ce caractère établit une distinction des plus nettes entre les composés de glucinium et ceux de l'aluminium.

ALUMINIUM. Éq. = 13,67 ou 170,87.

§ 676. On peut se procurer l'aluminium par deux méthodes applicables à l'extraction de tous les métaux de ce groupe. La première et la plus ancienne, que nous avons indiquée § 665, dont on doit la découverte à M. Wöhler, consiste à décomposer le chlorure d'aluminium anhydre par le potassium, en introduisant les matières disposées par couches alternatives dans un creuset de platine chauffé à la température de la lampe. Cette méthode, modifiée récemment par M. Deville, et appliquée par lui sur une grande échelle, a permis à ce chimiste d'étudier d'une manière aussi complète que possible les propriétés de ce curieux métal. Le second procédé, calqué sur la méthode de préparation du magnésium imaginée par M. Bunsen, et qui consiste à faire agir la pile sur le chlorure double de sodium et d'aluminium, a permis également à M. Deville de se procurer ce métal en assez grande quantité.

Nous allons décrire successivement ces deux méthodes d'une manière suffisamment détaillée pour les faire nettement comprendre.

§ 677. Pour obtenir l'aluminium à l'aide du sodium, on prend un gros tube de verre de 4 centimètres de diamètre environ dans lequel on introduit 200 à 300 grammes de chlorure d'aluminium qu'on isole entre deux tampons d'amiante; puis, par l'une des

extrémités du tube on fait arriver de l'hydrogène bien purgé d'air et parfaitement sec. On chauffe dans le courant gazeux le chlorure d'aluminium à l'aide de quelques charbons, afin de chasser l'acide chlorhydrique, ainsi que les chlorures de soufre et de silicium dont il est toujours imprégné. On introduit ensuite dans le tube des nacelles de porcelaine, aussi grandes que possible, contenant chacune quelques grammes de sodium écrasé préalablement entre deux feuilles de papier à filtre bien sec. Le tube étant plein d'hydrogène, on fond le sodium, on chauffe le chlorure d'aluminium qui distille et se décompose au contact du métal alcalin avec une incandescence que l'on modère au point de la rendre nulle. L'opération est terminée lorsque tout le sodium a disparu et que le chlorure de sodium formé a absorbé assez de chlorure d'aluminium pour en être saturé.

On retire les nacelles du tube de verre : on les introduit dans un gros tube de porcelaine muni d'une allonge et traversé par un courant d'hydrogène sec, puis on chauffe au rouge vif. Le chlorure d'aluminium, qui est très-volatil, distille sans décomposition et vient se condenser dans l'allonge. On trouve après l'opération, dans chaque nacelle, tout l'aluminium rassemblé en petits culots; on les lave ensuite dans l'eau pour en séparer un peu de sel et de silicium qui s'étaient formés aux dépens du vase. Enfin, pour réunir tous les petits culots en un seul, on fait fondre du chlorure d'aluminium et de sodium dans un creuset de porcelaine, et quand les vapeurs d'acide chlorhydrique ont disparu, on introduit l'aluminium et l'on chauffe jusqu'à une température voisine de la fusion de l'argent; l'aluminium se réunit alors en un seul culot qu'on laisse refroidir. On sépare le fondant par décantation, et quand l'aluminium est complètement froid, on le lave avec de l'eau pour enlever le chlorure double qui est adhérent à sa surface. L'aluminium obtenu de cette façon est extrêmement pur. Dans le cas où l'aluminium renferme des substances étrangères, M. Deville conseille, pour s'en débarrasser, de le chauffer avec une petite quantité de nitre à la température d'un fourneau d'essai.

§ 678. Pour obtenir l'aluminium à l'aide de la pile, on opère de la manière suivante :

On chauffe dans une capsule, à la température de 200 degrés environ, 2 parties de chlorure d'aluminium et 1 partie de sel marin.

sec et pulvérisé. La combinaison s'effectue bientôt avec dégagement de chaleur, et l'on obtient un liquide très-fluide. C'est ce liquide que l'on soumet à l'action de la pile.

On prend, à cet effet, un creuset en porcelaine vernie que l'on place dans un creuset de terre; le tout est fermé par un couvercle percé d'une fente longitudinale destinée à donner passage à une lame de platine large et épaisse qui sert d'électrode négative, et d'un autre trou plus large destiné à introduire, à frottement, un vase poreux qui est maintenu un peu au-dessus du fond du creuset et dans lequel on place un cylindre de charbon servant d'élément électropositif. Ce vase a de plus pour but de retenir les parcelles de charbon qui, en se détachant, se mélangeraient à l'aluminium formé.

L'appareil étant disposé convenablement, on fait arriver le courant électrique produit par deux éléments de la pile de Bunsen, à travers le chlorure d'aluminium et de sodium, que l'on maintient constamment fondu. L'aluminium qui se produit se dépose sur la lame de platine, et lorsque cette dernière est suffisamment chargée du dépôt métallique et salin, on l'enlève du creuset pour l'en détacher, et l'on introduit de nouveau la lame dans le courant.

Lorsque la quantité de métal brut obtenu de cette façon sur la plaque de platine est en quantité suffisante, on l'introduit dans un creuset de porcelaine qui est lui-même placé dans un creuset de terre, et on le soumet à la fusion. Après le refroidissement, on reprend par l'eau qui dissout le sel marin, et l'on obtient une poudre métallique grise qu'on réunit en culots par plusieurs fusions successives, en employant comme fondant le chlorure double d'aluminium et de sodium.

§ 679. L'aluminium est un métal d'un beau blanc, présentant une teinte un peu bleuâtre par rapport à l'argent. Il est très-ductile, très-malléable, susceptible d'être étiré en fils très-minces et jouit d'une grande ténacité. Il possède une sonorité remarquable qu'on ne rencontre dans aucun autre métal simple, et que présentent seulement quelques alliages. Frotté entre les doigts, il exhale une très-légère odeur ferrugineuse. Il conduit très-bien l'électricité; sous ce rapport, il est comparable à l'argent. C'est un métal très-fusible; son point de fusion est intermédiaire entre celui du zinc et celui de l'argent.

La densité de l'aluminium est égale à 2,56. Cette densité s'accroît par le laminage jusqu'à devenir égale à 2,67, ce qui explique les différences qu'on observe entre les propriétés du métal, selon qu'il est recuit ou écroui.

L'oxygène, de même que l'air, ne lui fait subir aucune altération sensible à la température ordinaire; il en est de même à une température élevée. On peut le soumettre à la température la plus élevée qu'on puisse développer dans un fourneau de coupelle sans craindre de l'oxyder.

L'eau n'exerce aucune action sur l'aluminium, soit à la température ordinaire, soit à la température de l'ébullition. Il ne la décompose pas à la température du rouge sombre; mais à une température beaucoup plus élevée, le métal la décompose et se recouvre à sa surface d'une très-légère pellicule d'alumine.

L'acide azotique faible ou concentré n'agit pas à la température ordinaire sur l'aluminium. Il l'attaque très-faiblement à la température de l'ébullition. Il en est de même de l'acide sulfurique.

Le véritable dissolvant de l'aluminium est l'acide chlorhydrique faible ou concentré. La dissolution est rapide et l'action très-énergique. L'acide chlorhydrique gazeux l'attaque également et produit du chlorure d'aluminium très-volatil. L'hydrogène sulfuré n'exerce aucune action sur l'aluminium.

Mis en contact avec une dissolution très-étendue de potasse ou de soude, on observe un dégagement d'hydrogène, et il se forme de l'alumine. Il est inattaquable par les alcalis monohydratés.

L'aluminium, comme le fer, ne s'allie pas au mercure; il prend par la fusion à peine quelques traces de plomb qui s'en séparent par le refroidissement et qu'on retrouve à la partie inférieure du culot d'aluminium. Il donne avec le cuivre des alliages légers, très-durs et cassants, dont l'industrie tirera fort probablement un parti très-avantageux. Il s'unit également avec le fer et l'argent.

Il forme avec le carbone et surtout avec le silicium une combinaison analogue à la fonte; cette combinaison est grise, grêlée, cassante et susceptible de cristalliser.

Les propriétés intéressantes que nous venons de rappeler permettront de tirer un parti fort avantageux de ce métal dans les applications, lorsqu'on pourra se le procurer d'une manière véritablement industrielle.

ALUMINE. Éq. = 51,34 ou 641,75.

§ 680. L'aluminium forme avec l'oxygène une seule combinaison, connue depuis longtemps et désignée sous le nom d'*alumine*.

Cet oxyde, combiné en diverses proportions à la silice, constitue les produits importants connus sous le nom d'*argiles*; il entre aussi dans la composition d'un grand nombre de minéraux.

Plusieurs pierres précieuses employées dans la bijouterie, et entre autres le *rubis* et le *saphir*, ne sont autre chose que de l'alumine colorée par quelques oxydes métalliques. Il en est de même du *corindon*, qui est de l'alumine pure, incolore et cristallisée, et de l'*émeri*, qui doit sa coloration à de l'oxyde de fer. Toutes ces substances sont, ainsi que l'alumine calcinée, inattaquables par les acides et les alcalis.

L'alumine peut s'obtenir soit anhydre, soit en combinaison avec l'eau. On peut facilement se la procurer sous cette dernière forme en décomposant le sulfate d'alumine ou l'alun en dissolution dans l'eau par l'ammoniaque ou mieux par le carbonate d'ammoniaque; il se forme un précipité gélatineux qui est de l'alumine hydratée. Si on la chauffe jusqu'à une température voisine du rouge, elle perd son eau d'hydratation et constitue alors l'alumine anhydre.

On peut encore obtenir directement ce produit en décomposant par la chaleur soit le sulfate d'alumine, soit le sulfate double d'alumine et d'ammoniaque connu sous le nom d'*alun ammoniacal*; il reste dans le creuset qui a servi à opérer la calcination une matière blanche très-légère, qui est l'alumine anhydre. Nous avons indiqué, § 287, comment Ebelmen s'est procuré cet oxyde à l'état de cristaux.

L'hydrate d'alumine est insoluble dans l'eau; il se dissout facilement dans les acides, ainsi que dans une dissolution de potasse ou de soude; dans ce dernier cas, l'évaporation lente de la liqueur fournit un composé cristallin qui a pour formule



et qui est de l'aluminate de potasse.

La solubilité de l'alumine dans l'ammoniaque est très-faible, néanmoins on ne saurait se servir de ce réactif pour précipiter l'alumine s'il s'agissait de la doser; on évite cet inconvénient en

remplaçant ce produit par le carbonate ou le sulfhydrate d'ammoniaque, qui n'exercent aucune action dissolvante sur l'alumine.

L'alumine anhydre et chauffée au rouge devient insoluble dans les acides et dans la potasse ou la soude.

L'alumine hydratée s'unit aux matières colorantes d'origine organique, et donne naissance à des composés de couleurs très-variées qu'on emploie dans la peinture sous le nom de *laques*.

§ 681. L'alumine est infusible au feu de forge le plus violent; mais elle fond à la température produite par le chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Quand on soumet l'alun, additionné d'une très-faible quantité de chromate de potasse, à l'action de cette température, on obtient de véritables rubis artificiels, mais qui ont un trop petit volume pour qu'on puisse en tirer parti.

L'alumine mêlée avec de la silice, un peu d'oxyde de fer et de carbonate de chaux, constitue les terrains dits *argileux*.

Un mélange de silice et d'alumine avec des traces d'oxyde de fer forme la base de toutes les argiles, substances qui doivent à l'alumine la propriété qu'elles ont de faire pâte avec l'eau.

L'alumine a pour formule



L'hydrate d'alumine se rencontre dans la nature; il est désigné par les minéralogistes sous les noms de *gypsite* et de *diaspore*.

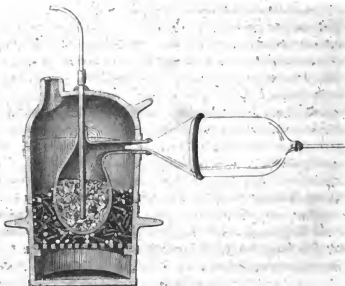
§ 682. Le *chlorure d'aluminium* s'obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange d'alumine et de charbon chauffé au rouge.

On prend à cet effet de l'alumine calcinée et du charbon en poudre fine dont on forme avec une huile grasse une pâte épaisse que l'on chauffe dans un creuset de terre. Le produit, réduit en petites boulettes, est introduit dans une cornue de grès tubulée [1] (*fig. 174*) en ayant bien soin de ne pas prendre celles qui sont vernies intérieurement. Lorsque la cornue a été chauffée au rouge sombre, on fait passer un courant de chlore très-rapide qui chasse d'abord l'eau des appareils et fournit ensuite le chlorure d'aluminium. On recueille alors le produit qui se forme. Le récipient dont on

[1] Ces cornues ont été employées par Ebelmen dans la préparation du chlorure de silicium.

se sert est une cloche en verre munie d'une douille que l'on fait

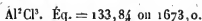
Fig 174



pénétrer dans le col de la cornue. On ferme l'extrémité béante de la cloche avec un entonnoir dont le bord évasé est maintenu contre la cloche au moyen d'un lut ou d'une bande de papier collé. Pour que la douille ne s'engorge pas, il faut qu'elle s'échauffe fortement pendant l'opération, et que, par conséquent, la partie du col de la cornue qui sort du fourneau n'ait que 5 à 6 centimètres de longueur. Au moyen de cet appareil, on peut préparer d'assez grandes quantités de chlorure d'aluminium. Il faut avoir grand soin d'allumer le jet de vapeur chargé d'oxyde de carbone qui sort de l'appareil, à cause des propriétés toxiques de ce gaz.

§ 683. Le chlorure d'aluminium se présente sous la forme de lamelles cristallines incolores, demi-transparentes lorsqu'il est pur, mais ordinairement colorées en jaune verdâtre en raison d'une petite quantité de chlorure de fer. Il fume à l'air, absorbe la vapeur aqueuse qu'il renferme et se liquéfie. Il se dissout dans l'eau avec bruit et chaleur; il se volatilise à une température peu supérieure à 100 degrés.

Il est représenté par la formule

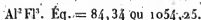


Le *bromure d'aluminium* s'obtient par un procédé semblable.

On ne connaît pas l'iodure anhydre.

Le *fluorure d'aluminium* s'obtient en dissolvant l'alumine dans l'acide fluorhydrique. On évapore à sec et l'on sublime le produit dans un courant d'hydrogène. Il se présente sous la forme d'aiguilles incolores.

Sa composition est exprimée par la formule

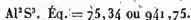


La nature nous offre une combinaison de ce fluorure avec le fluorure de sodium, connu sous le nom de *cryolithe*, qui a pour formule

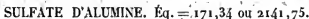


§ 684. L'aluminium brûle dans la vapeur de soufre et produit un sulfure dont la composition correspond à celle de l'alumine. On obtient encore ce produit en décomposant au rouge vif l'alumine par des vapeurs de sulfure de carbone. L'eau le décompose brusquement avec dégagement de chaleur, de l'alumine se dépose et du gaz sulfhydrique se dégage.

Il est représenté par la formule



De tous les sels d'alumine les plus importants sont le sulfate et le silicate.

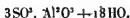


§ 685. L'alumine gélatineuse se dissout facilement dans l'acide sulfurique et forme un sel très-soluble, déliquescent, qui cristallise avec beaucoup de difficulté. En grand, on obtient ce sel en chauffant le silicate d'alumine connu sous le nom de *kaolin* avec de l'acide sulfurique concentré.

Ce sel est blanc, très-déliquescent, rougit le tournesol et se dissout dans un poids d'eau moindre que le sien. Il cristallise tantôt en feuilles minces, tantôt en houppes soyeuses. Sous l'influence de la chaleur il perd son eau de cristallisation et tombe en poussière.

Une forte chaleur le décompose entièrement; l'alumine reste alors pour résidu.

A l'état cristallin, le sulfate d'alumine a pour formule



Le sulfate anhydre a pour formule



La nature nous présente une autre espèce de sulfate d'alumine connue sous le nom de *websterite*. C'est un sous-sulfate représenté par la formule

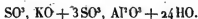


ALUNS.

§ 686. On désigne sous ce nom des composés représentés par la formule générale



Quand on mélange des dissolutions concentrées de sulfate de potasse et de sulfate d'alumine, il se dépose bientôt, surtout en agitant la liqueur avec une baguette, de petits cristaux octaédriques qui ont pour formule



C'est l'alun à base de potasse.

Quand on opère sur des masses un peu considérables, on peut obtenir des cristaux volumineux, mais qui s'enchevêtrent ordinairement l'un dans l'autre ainsi que le représente la *fig. 175*. La forme cristalline de l'alun est l'octaèdre régulier. L'alun est plus soluble à chaud qu'à froid. Soumis à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation, puis se dessèche en une masse blanche, poreuse, qui présente la forme d'un champignon (*fig. 176*).

L'alun ainsi calciné ne contient plus d'eau. Mis en contact avec ce liquide, il l'absorbe rapidement, aussi l'emploie-t-on quelquefois pour cautériser les chairs.

A une température très-élevée, il est détruit et laisse pour résidu de l'aluminate de potasse. Chauffé avec du charbon, il forme un pyrophore très-inflammable.

§. 687. On peut obtenir l'alun,

Fig. 175.



Fig. 176

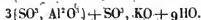


1°. Par l'union directe du sulfate d'alumine et du sulfate de potasse, ainsi que nous l'avons dit plus haut.

2°. En exposant au contact de l'air des schistes argileux imprégnés de pyrites de fer. Il se forme tout à la fois, par l'absorption de l'oxygène atmosphérique, du sulfate de fer et du sulfate d'alumine. Si la matière est trop compacte et pauvre en principes combustibles, on y mélange de la houille, du menu bois ou des fagots, et l'on en forme des tas très-étendus. On met le feu au centre du tas et l'on conduit la combustion avec lenteur. Les cendres sont lessivées et soumises à l'évaporation. Le sulfate de fer cristallisé le premier, tandis que le sulfate d'alumine, qui est beaucoup plus soluble, reste entre les eaux mères; il suffit de le mêler avec du sulfate de potasse pour obtenir l'alun.

3°. On prépare en Italie un alun connu sous le nom d'*alun de Rome*, en calcinant un composé désigné sous le nom d'*alanite*, ou pierre d'alun.

Il a pour formule



Par la calcination l'eau se dégage, 2 équivalents d'alumine se séparent, il reste alors un mélange d'alumine et d'alun ordinaire

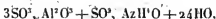


qu'on peut séparer au moyen de l'eau, qui ne dissout que l'alun. Cet alun retient toujours un léger excès d'alumine et cristallise en cubes.

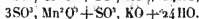
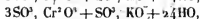
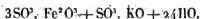
Quand on ajoute de la potasse en quantité convenable à l'alun, on obtient un précipité qui a la composition de l'alunite.

On peut obtenir un autre alun en remplaçant le sulfate de potasse par le sulfate d'ammoniaque.

Il a pour formule



En remplaçant l'alumine par le peroxyde de fer, l'oxyde de chrome, le sesquioxyde de manganèse, etc., on obtient une série de composés qui ont la même constitution que l'alun et qui sont représentés par les formules



L'alun est employé par les teinturiers pour fixer sur les étoffes les matières colorantes d'origine organique qui sont solubles dans l'eau. L'étoffe imprégnée d'alun étant plongée dans le bain colorant, une double décomposition se produit en vertu de laquelle il se forme une laque insoluble qui se dépose uniformément à la surface du tissu. On s'en sert également dans l'impression des tissus, le collage des papiers, la clarification des eaux, etc.

ARGILES ET POTERIES.

§ 688. On donne le nom d'*argiles* à des combinaisons en proportions variables de silice et d'alumine.

Ces argiles, lorsqu'elles sont pures, possèdent les caractères suivants : Elles se délayent facilement dans l'eau et s'y réduisent

en une espèce de bouillie qui, ramenée à l'état de pâte consistante, présente de l'onctuosité, se laisse pétrir dans les doigts et jouit de la propriété de conserver toutes les formes qu'on lui donne. Cette matière possède en un mot une plasticité considérable. Cette pâte, desséchée, conserve de la solidité qui s'augmente considérablement lorsqu'on la chauffe au rouge. Elle devient, dans ce cas, tellement dure, qu'elle fait feu au briquet; mais alors elle ne peut plus faire pâte avec l'eau.

Non-seulement l'action du feu durcit les argiles, mais elle leur fait éprouver une diminution de volume qu'on désigne sous le nom de *retrait*; elles perdent alors toute leur eau qu'elles ne peuvent abandonner toutefois entièrement qu'à un feu violent.

Cuite ou simplement desséchée, l'argile happe fortement à la langue, propriété qui tient à ce qu'elle est traversée par une infinité de canaux capillaires qui, absorbant l'eau qui lubrifie la langue, produisent un véritable vide et déterminent une adhérence plus ou moins forte entre la langue et l'objet.

Les argiles renferment souvent, outre la silice et l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse, de la potasse, de la soude ou de la chaux; elles deviennent alors fusibles à une température élevée.

On distingue plusieurs variétés d'argiles. La *collyrite*, le *kaolin* et l'*argile plastique* sont presque entièrement formés de silice et d'alumine; ils sont infusibles.

L'*argile smectique*, l'*argile figuline* et la *marne* renferment une certaine quantité d'oxydes métalliques et peuvent fondre à une température élevée.

Suivant la nature des matières qu'elles renferment, ces argiles peuvent servir à la fabrication des briques, des poteries communes, des faïences et des porcelaines fines.

§ 689. En raison de sa plasticité considérable et du durcissement qu'elle acquiert par la cuisson, l'argile forme la base de toutes les poteries; mais à côté de ces deux qualités si précieuses viennent se placer deux propriétés qui ne sauraient permettre son emploi pour la confection d'objets d'un usage journalier dans les arts ou l'économie domestique. La première est le retrait plus ou moins considérable qu'elle éprouve de la part de la cuisson, retrait qui tend à produire la déformation des vases façonnés avec cette substance et à déterminer en outre des fendillements qui s'opposent

à la vente de ces objets et apporte par suite des pertes assez considérables au fabricant; la seconde est sa porosité, qui laisserait évidemment suinter à travers ses pores les liquides qu'on y déposerait. On fait disparaître le premier inconvénient en ajoutant à l'argile une substance désignée sous le nom de *ciment*, qui, diminuant sa plasticité, rend aussi son retrait moins considérable; on peut remédier au second en les recouvrant d'un enduit vitrifiable, véritable vernis qui les rend entièrement imperméables.

Toute poterie nécessite donc pour sa confection l'emploi de l'argile et d'une substance dégraissante, qui, par leur mélange, servent à former la pâte destinée à façonner l'objet, et d'un vernis, ou couverte, destiné à l'imperméabiliser et à rendre, en outre, sa surface plus polie et plus agréable à l'œil.

§ 690. Les poteries peuvent se diviser en deux grandes classes. La première comprend celles dont la pâte éprouvant, à la cuisson, un commencement de ramollissement, devient compacte et imperméable aux liquides : telles sont les diverses espèces de porcelaines et les grès cérames. A la seconde appartiennent toutes les poteries dont la pâte reste poreuse après la cuisson; ce sont les faïences et les poteries communes, qu'on désigne généralement sous le nom de *terres cuites*.

Parmi les matériaux qu'on fait entrer dans la composition des pâtes et qui en forment les éléments, les uns, et c'est le plus grand nombre, sont pris dans la nature, les autres sont des produits artificiels. Ces matériaux peuvent se partager en deux grandes classes, savoir ceux qui sont plastiques et ceux qui ne le sont pas, ces deux sortes de produits ayant, d'après l'observation précédente, leur utilité dans la fabrication.

Les *matières plastiques* le plus généralement employées sont :

Les argiles plastiques, figulines, marneuses, les kaolins, les marnes calcaires et limoneuses, les talcs argileux.

Les *matières antiplastiques* ou dégraissantes dont on fait le plus communément usage sont :

Le quartz, le sable, le silex, le feldspath, la pegmatite, le ciment, les escarbilles, la craie, le gypse et le phosphate de chaux.

Les matériaux que nous venons d'énumérer ne sont pas, en général, lorsqu'ils arrivent à l'atelier, dans un état convenable pour pouvoir être utilisés immédiatement par le potier. Quelques-uns,

quoique assez ténus, exigent un lavage dont le but est d'enlever certaines impuretés qui nuiraient à la confection des pâtes; d'autres sont trop grossiers et ne sauraient être employés sans un broyage plus ou moins parfait. Les opérations du lavage et du broyage s'adaptent à la généralité des pâtes céramiques; il n'y a guère qu'à l'égard de certaines poteries très-communes qu'il est possible d'employer les matériaux à l'état naturel.

Le lavage est une opération qui s'applique soit aux matières plastiques, soit aux matières dégraissantes, lorsqu'elles présentent une hétérogénéité qui résulte du mélange de matières pierreuses et terreuses de grosseurs et de densités différentes. On détermine de la sorte un départ de ces produits qu'on soumet à des opérations ultérieures.

La lavage se compose de deux opérations, le délayage et la décantation.

Pour pouvoir opérer facilement le délayage des matières terreuses, il faut, lorsqu'elles présentent un état de division convenable, les dessécher pour permettre à l'eau de les pénétrer dans toutes leurs parties, on les humecte ensuite. Le mieux est de laisser tomber dans l'eau par petites portions la matière préalablement réduite en poudre grossière; il faudrait bien se garder de faire l'inverse, surtout si la matière est très-plastique, car dans ce cas il se formerait de gros grumeaux qu'il est presque impossible de diviser.

La décantation s'opère généralement dans des cuves de dépôt. A cet effet, on emploie tantôt des fosses creusées dans le sol et garnies de planches jointives, tantôt des bassins ou tonneaux qui reposent sur des tréteaux. Cette dernière disposition permet d'obtenir des différences de niveau nécessaires au déversement économique de l'eau dans les cuves inférieures. Si la disposition de l'atelier ne permet pas d'amener l'eau d'une source ou l'eau pluviale d'une manière convenable dans les cuves de décantation, on y fait parvenir ce liquide à l'aide de pompes.

Les substances dégraissantes ne se présentent non plus jamais sous la forme de poussières suffisamment ténues pour pouvoir entrer dans la composition des pâtes céramiques.

Ces matières sont d'ordinaire soumises à une calcination préalable qui, sans apporter de modification sensible dans leur compo-

sition, rend leur broyage ultérieur beaucoup plus facile. Celui-ci se compose comme précédemment de diverses opérations, savoir le *casage*, le *pilage* et le *broyage* proprement dit, ou *porphyrisation*.

On soumet ordinairement à la calcination avant de les broyer, le quartz, le silex, le feldspath, la pegmatite : le broyage se trouve ainsi singulièrement facilité.

Lorsque les matériaux qu'emploie le potier ont été lavés et broyés, ou simplement broyés dans le cas des poteries grossières, on procède au dosage de ces matériaux, afin d'établir la composition des pâtes.

Ce dosage s'effectue soit au poids, soit au volume ; s'agit-il de poteries ordinaires, on n'y apporte qu'un soin très-médiocre ; on en met un extrême au contraire pour les fabrications soignées.

Le mélange des matériaux réunis en proportions convenables pour constituer les pâtes s'opère à l'état liquide ou sous forme de matière pâteuse.

Lorsque la pâte est amenée par une série d'opérations qu'il serait trop long de décrire dans un ouvrage de cette nature, au degré de consistance convenable pour être travaillée, il est nécessaire de la pétrir, de la battre, de la manier et de la soumettre, en un mot, à des opérations dont le but est de lui faire acquérir la plus grande homogénéité possible, afin d'éloigner toutes les chances de rebut qui résulteraient infailliblement de gauchissement, de fentes, de trous, etc.

§ 691. La base de la porcelaine est le kaolin, silicate d'alumine qui provient de la décomposition des roches feldspathiques et des granits très-riches en feldspath. Le feldspath est un silicate double d'alumine et de potasse qui, se désagrégeant sous l'influence de l'air et de l'eau, se sépare en silicate alcalin et silicate terreux ; les eaux ont entraîné dans le sol le silicate de potasse destiné à fournir aux végétaux la potasse nécessaire à leur développement ; tandis que le silicate d'alumine resté en place constitue le kaolin.

Pour utiliser ce kaolin, il faut commencer par l'amener à un état d'extrême division, résultat auquel on parvient en le broyant sous des meules et le soumettant à la lévigation. A cet effet, la poussière résultant du broyage est agitée dans des cuves remplies d'eau ; les parties les plus grossières gagnent le fond, les plus ténues restent en suspension et forment une boue très-claire. Cette der-

nière est décantée dans une seconde cuve où elle laisse encore déposer des grains grossiers, puis dans une troisième où on l'abandonne au repos. On fait alors écouler l'eau qui s'est éclaircie, puis on dessèche la boue qui tapisse le fond de la cuve.

Si le kaolin renferme du sable quartzeux, il suffit de le mêler avec du feldspath pour en faire de la pâte à porcelaine. Dans le cas où il n'en contient pas, il suffit de lui en ajouter une proportion convenable, ainsi que du carbonate de chaux.

A Sèvres, on emploie les dosages suivants.

	Pâte de service.	Pâte de sculpture.
Kaolin lavé.....	64,0	62,0
Craie de Bougival.....	6,0	4,0
Sable d'Aumont.....	20,0	17,0
Sable feldspathique.....	10,0	»
Feldspath quartzeux.....	»	17,0
	100,0	100,0

Les matières destinées à faire la pâte sont intimement mélangées, puis amenées au degré de consistance nécessaire pour le travail qu'on doit leur faire subir ultérieurement. Une fois que la pâte a acquis la solidité convenable, on la malaxe pendant longtemps afin d'avoir une matière parfaitement homogène. Cette opération s'exécute d'ordinaire dans de grands cuiviers; on la fait piétiner par un homme qui marche dessus pieds nus, de là le nom de *marchage*, par lequel on la désigne. On peut arriver encore au même résultat en la battant fortement après l'avoir mise préalablement en boules; de cette façon, comme dans le marchage, on fait disparaître les plus petites bulles d'air qui pourraient rester à l'intérieur et gâteraient les objets.

On termine enfin cette longue série de préparations par une opération qui porte le nom de *pourrissage*; c'est une sorte de fermentation qu'on fait subir à la pâte et dont le but est de détruire la matière organique qu'on rencontre dans toutes les argiles. Cette matière, en se décomposant, entraîne avec elle la décomposition des sulfates, qui se changent de cette façon en sulfures. Ces derniers sont à leur tour détruits par l'acide carbonique de l'atmosphère avec dégagement d'acide sulfhydrique, ce qui explique l'odeur fétide qu'exhalent ces pâtes.

On ne saurait donner de raison bien plausible de l'amélioration qu'apportent dans les pâtes la pourriture et l'ancienneté. Cette étude présente des difficultés très-sérieuses en ce qu'elle exige un temps qui manque en général aux manufacturiers. M. Salvétat a proposé l'explication suivante, qui jusqu'à présent n'est qu'une pure hypothèse.

Il admet que la décomposition du sulfate de chaux par les matières organiques étant toujours accompagnée d'une matière glaireuse de nature particulière, celle-ci pourrait bien communiquer aux pâtes cette plus grande plasticité qu'on observe lorsqu'elles ont été soumises à cette opération.

Quant à l'amélioration apportée par l'ancienneté, MM. Ebelmen et Salvétat pensent qu'un long séjour des pâtes sous l'eau pourrait bien amener la décomposition d'une partie de l'élément feldspathique qu'elles renferment. Cette altération du feldspath, qu'accompagne nécessairement la dissolution d'une certaine quantité de potasse, fournirait nécessairement une nouvelle proportion de l'élément plastique.

§ 692. Lorsque la pâte a acquis une homogénéité suffisante, on procède au *façonnage*, c'est-à-dire à l'opération qui a pour but de donner aux objets les formes que réclament les arts ou l'économie domestique.

On parvient à ces résultats à l'aide de trois méthodes distinctes, savoir :

- 1°. L'ébauchage à la main et le travail au tour ;
- 2°. Le moulage par impression ;
- 3°. Le coulage.

L'ébauchage à la main s'exécute d'ordinaire à l'égard d'objets qui n'exigent pas une très-grande régularité. Cette méthode s'applique à la confection d'une foule de pièces qui présentent des dimensions telles, qu'on ne saurait la pratiquer sur un tour proprement dit.

Les grandes jarres se forment au moyen de boudins de pâte qu'on désigne sous le nom de *colombins* que l'ouvrier dispose les uns au-dessus des autres en les unissant au moyen de la main et des doigts. On se sert également de ce procédé pour la confection de ces figures décoratives qu'on plaçait autrefois au-dessus des poêles.

L'ébauchage à la main ne s'exécute guère en général que dans les arts céramiques fort peu développés.

Dans le travail au tour, l'ouvrier fait usage d'un appareil qui consiste en un axe vertical terminé à ses deux extrémités par des disques horizontaux. Il commence par placer sur le disque supérieur la pâte à façonner, puis avec le pied il imprime au disque inférieur un mouvement de rotation plus ou moins rapide. Il façonne alors la pâte avec ses doigts, de manière à lui donner la forme approchée qu'elle doit avoir. Ce premier travail, qui porte le nom d'*ébauchage*, ne donne jamais à l'objet une forme assez parfaite pour qu'on puisse le soumettre immédiatement à la cuisson. Il faut procéder alors à une nouvelle opération qui porte le nom de *tourassage*. Dans cette seconde phase du travail, l'ouvrier apporte la dernière main à l'objet en faisant intervenir un outil tranchant, et procédant à la manière des tourneurs sur bois; il donne de la sorte à l'objet des contours purs en l'amenant en outre à avoir l'épaisseur convenable.

Dans le moulage par impression, on se sert de moules formés d'une matière absorbante, de plâtre par exemple, au moyen desquels on enlève à la pâte son excès d'eau, tout en lui donnant la forme approchée que l'objet doit avoir; quand elle a acquis par son exposition à l'air une certaine dessiccation, il le termine sur le tour comme précédemment.

On emploie enfin depuis quelques années une méthode réservée pendant longtemps d'une manière exclusive à la fabrication des tubes de porcelaine qu'on désigne sous le nom de *coulage*. Cette méthode consiste à verser dans un moule poreux, en plâtre par exemple, une bouillie plus ou moins liquide de pâte céramique et à l'y laisser séjourner pendant un temps plus ou moins considérable. Le moule absorbe l'eau, tandis que la pâte s'attache aux parois formant une couche d'autant plus épaisse, que le séjour dans le moule a été plus considérable. Si cette couche n'a pas acquis du premier coup l'épaisseur convenable, on ajoute une nouvelle quantité de cette pâte liquide à laquelle on donne le nom de *barbotine*. La première couche, agissant à son tour comme matière absorbante, s'accroîtra d'une seconde qui y adhélera parfaitement, et l'on continuera de la sorte jusqu'à ce que les parois de l'objet aient acquis une épaisseur suffisante.

§ 693. Les objets de porcelaine obtenus par ces divers procédés sont soumis, après une exposition à l'air, à une première cuisson qui porte le nom de *dégourdi*, dont le but est tout à la fois de les dessécher pendant un temps convenable, et de leur donner une certaine consistance. La matière, après cette opération, présente une certaine dureté, mais elle est poreuse et ne saurait, sauf dans quelques cas particuliers, être employée sous cette forme. Il devient alors nécessaire d'appliquer à sa surface un enduit qui porte le nom de *couverte*.

Pour la porcelaine dure, ce vernis est un verre à base de potasse très-riche en silice et par suite très-résistant; il est fourni par la *pegmatite*, mélange naturel de feldspath et de quartz. Cette substance fondant à une température un peu inférieure à celle que nécessite la cuisson de la pâte, il en résulte que ce verre fond et s'étend d'une manière uniforme à la surface de l'objet. Ce vernis doit présenter, en outre, une dilatabilité peu différente de celle de la pâte sur laquelle on l'applique, sans quoi celui-ci se fendillerait et par suite il se produirait, comme on dit, des *tressaillures*.

Pour la porcelaine tendre et les faïences, la couverte est un verre plombé, une sorte de cristal; ce verre étant beaucoup plus fusible que le précédent, l'opération exige moins de combustible, mais en revanche il offre une résistance beaucoup moins grande.

Dans le cas où la pâte est colorée, comme il arrive pour les faïences communes, on ajoute à la couverte une certaine quantité d'acide stannique; on obtient de la sorte un verre opaque, un véritable émail.

Quant aux terres cuites proprement dites, telles que *briques*, *tuiles*, *carreaux*, *réchauds*, *fourneaux*, *tuyaux de conduite*, *pots à fleurs*, *formes à sucre*, on n'applique aucun vernis à leur surface. Ces produits ont une texture lâche, souvent hétérogène; leur pâte est généralement formée d'argile plus ou moins grossière, dégraissée avec du sable.

§ 694. Quelle que soit la nature de la couverte, elle s'applique par immersion. A cet effet, le verre feldspathique ou plombé est finement pulvérisé, puis purifié par lévigation. La matière ainsi divisée est mise en suspension dans de l'eau mêlée de vinaigre, ce mélange ayant la propriété de tenir la matière solide plus longtemps suspendue que l'eau pure. L'ouvrier plonge rapidement la

pièce dans la barbotine, et l'en retire presque aussitôt; cette pièce étant très-poreuse, l'eau se trouve promptement absorbée, tandis que la matière vitrescible se dépose à sa surface. A l'aide de ce procédé, d'une simplicité fort grande, on peut fixer à la surface de l'objet une couche de vernis d'une épaisseur donnée, cette proportion dépendant de la durée de l'immersion et de la quantité de matière solide en suspension dans l'eau. Si, dans le cas d'une décoration ultérieure, on veut faire des réserves sur la pièce, il suffit de recouvrir avant l'immersion ces parties d'une substance imperméable; si l'on veut, en outre, que certaines parties de la pièce aient moins d'épaisseur que d'autres, il suffira de les mouiller préalablement. Dans le cas où les pièces doivent être cuites avant de recevoir la couverte, on applique cette dernière soit au pinceau, soit par arrosage; la méthode précédente ne serait plus praticable, en effet, l'objet ayant perdu sa porosité, par suite son pouvoir absorbant.

Les pièces ainsi préparées sont déposées dans des *cazettes*

Fig. 177.



(fig. 177), cylindres de terre cuite ouverts aux deux bouts, et placées dans le four où doit s'opérer la cuisson. On donne à cette opération le nom d'*encastage* (fig. 178, Pl. VI).

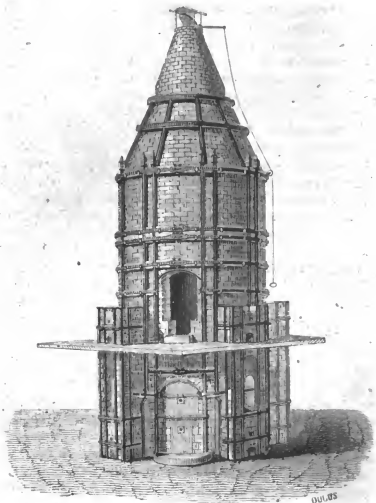
L'enfournement exige de grands soins de la part de l'ouvrier. Il doit s'arranger de façon à placer le plus d'objets possible dans le

four sans boucher les bords, afin que la flamme puisse s'y répartir d'une manière convenable.

Les fours dans lesquels s'opère cette cuisson se composent ordinairement de deux et quelquefois de trois étages (fig. 179). Dans l'étage supérieur E (fig. 180, Pl. VI), où règne la température la plus faible, on donne aux pièces le dégourdi; dans l'étage où les étages inférieurs E' et E'', les pièces reçoivent le grand feu. Ces fours sont des cylindres verticaux; le combustible destiné à la cuisson n'est pas, comme dans les fourneaux ordinaires, placé sur une grille disposée à la partie inférieure: le foyer est en dehors du four; on en dispose plusieurs sur son pourtour AA....

(fig. 180, 181 et 182, Pl. VI). On donne à ces foyers, qui sont

Fig. 179.



à flamme renversée, le nom d'*alاندريه*. Lorsque l'enfournement est complet, on place sur la grille G de chacun de ces alاندريه de la braise allumée et par-dessus du bois très-sec recoupé en petites bûchettes, et l'on ferme le cendrier. De cette façon, le tirage de l'air a lieu par le four lui-même, qui fait fonction de

cheminée; l'air extérieur afflue constamment par l'ouverture supérieure de l'alandier, et la flamme renversée s'introduit dans le four.

Une fois la cuisson achevée, on bouche les alandiers pour empêcher l'introduction de l'air froid. Lorsque le four est complètement refroidi, on l'ouvre et l'on procède au défournement.

§ 695. Les poteries de choix reçoivent en outre une décoration qui consiste dans l'application de dessins, d'ornements colorés ou métalliques qu'on applique au pinceau. On peut exécuter ainsi des peintures d'un grand prix exactement semblables à celles qu'on dépose à la surface d'une toile. Seulement ici, comme ces couleurs doivent être fixées à la surface de l'objet par la cuisson et que les oxydes métalliques employés à cet usage peuvent éprouver des modifications de la part de la chaleur, ce genre de peinture diffère de la peinture ordinaire en ce que, dans cette dernière, la couleur employée n'est pas modifiée par son application sur la toile. Ces couleurs doivent satisfaire aux conditions suivantes :

1°. Elles doivent fondre à une température inférieure à celle qui déterminerait une altération de la substance, et, par suite, de la nuance qu'on veut obtenir;

2°. Elles doivent adhérer fortement à la poterie après la cuisson;

3°. Conserver un aspect vitreux après cette opération;

4°. Être inaltérables par les agents atmosphériques;

5°. Posséder enfin une dilatabilité sensiblement égale à celle de la pâte et de la couverte.

Ces matières vitrifiables se divisent en deux catégories, en *couleurs de grand feu* et en *couleurs de moufle*.

Les couleurs de grand feu peuvent être appliquées sous la couverte ou mêlées à la couverte, elles peuvent être immédiatement cuites au grand feu du four à porcelaine. Ces couleurs sont :

L'oxyde de cobalt, CoO , qui donne de beaux bleus;

Le sesquioxyde de chrome, Cr_2O_3 , qui donne des verts;

Les sesquioxydes de fer et de manganèse, qui donnent des bruns;

L'oxyde de titane, qui donne des jaunes;

L'oxydure d'uranium, qui donne des noirs.

Les couleurs de moufle ne sont, au contraire, appliquées que sur des porcelaines qui ont reçu la couverte. Ce sont de véritables verrès qu'on applique au pinceau.

Les bleus sont toujours obtenus avec l'oxyde de cobalt.

Les verts sont donnés par le protoxyde de cuivre et le sesquioxyde de chrome;

Les jaunes, par le sesquioxyde d'uranium, le chromate de plomb, le sesquioxyde de fer et l'antimoniate de potasse;

Les rouges, par l'oxydule de cuivre et le sesquioxyde de fer;

Les violets et les roses, par le pourpre de Cassius;

Les noirs, par l'oxydule d'uranium ou par des mélanges d'oxyde de cobalt et de manganèse.

L'objet à la surface duquel on a déposé la matière colorante est introduit dans un berceau cylindrique auquel on donne le nom de *moufle*, et dont on élève la température jusqu'au rouge. A l'aide de montres ou plaques de porcelaine revêtues de la matière colorante appliquée sur les poteries, et qu'on retire de temps en temps, on peut suivre la marche du feu et par suite régler le combustible à ajouter ou à retirer.

Pour des poteries communes, telles que les faïences, on applique des dessins par impression en employant des procédés analogues à ceux dont on fait usage pour la gravure.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ALUMINE.

§ 696. Les sels d'alumine sont incolores, excepté le chromate. Leur saveur est astringente.

Leurs dissolutions donnent :

Avec la potasse ou la soude, un précipité soluble dans un excès d'alcali;

Avec l'ammoniaque, un précipité presque entièrement insoluble dans un excès de réactif.

Les carbonates alcalins donnent le même précipité; dans ce cas, il y a dégagement d'acide carbonique.

Avec le sulfate de potasse ou d'ammoniaque, on obtient des cristaux d'alun qui se forment promptement si les liqueurs sont concentrées.

L'acide sulfhydrique ne donne aucun précipité dans la dissolution des sels d'alumine. Le sulfhydrate d'ammoniaque y fait naître un précipité d'alumine gélatineuse avec dégagement d'acide sulfhydrique.

Au chalumeau, l'alumine et ses sels humectés de quelques gouttes d'azotate de cobalt donnent une masse d'un beau bleu.

§ 697. L'aluminium, à l'étude duquel nous avons consacré la majeure partie de ce chapitre, va nous servir d'intermédiaire entre les métaux alcalins et terreux qui ne sauraient avoir d'applications par eux-mêmes en raison de leur altérabilité trop grande, et les métaux proprement dits que nous allons étudier dans les chapitres qui vont suivre.

L'extraction des métaux que nous avons examinés dans les chapitres précédents nécessite, soit l'intervention d'agents physiques plus ou moins coûteux, tels que l'électricité, soit l'emploi de substances d'un prix généralement élevé; de plus on ne saurait, du moins quant à présent, se les procurer à l'aide de ces grands appareils dont l'industrie fait usage et par suite les préparer en proportion telle, qu'on puisse les utiliser. Les métaux dont nous allons nous occuper ultérieurement, au contraire, bien que pour la plupart ils ne se rencontrent pas à l'état libre, diffèrent des précédents, ainsi que vous pourrez vous en convaincre, en ce qu'ils peuvent être extraits de leurs combinaisons à l'aide de procédés simples susceptibles d'être appliqués sur une grande échelle. Nous commencerons à dessein l'étude de ces métaux par le manganèse, le fer et le chrome, qui présentent des points de ressemblance considérables avec le métal dont nous venons de tracer l'histoire.

CHAPITRE TRENTE-CINQUIÈME.

MANGANESE.

Préparation du manganèse dans les laboratoires. — Étude des divers oxydes du manganèse. — Protoxyde, sesquioxyde, bioxyde. — Essais des manganèses. — Oxyde rouge de manganèse. — Acides manganique et hypermanganique. — Sulfure de manganèse. — Chlorure de manganèse. — Sulfate et carbonate de protoxyde de manganèse. — Caractères des sels de manganèse.

MANGANESE. Éq. = 27,5 ou 343,75.

§ 698. Ce métal, entrevu par Scheele en 1774 dans certains minéraux manganifères, fut isolé peu de temps après par Gahn, en réduisant par le charbon l'oxyde de manganèse. Tel est encore le procédé qu'on suit aujourd'hui pour sa préparation.

A cet effet, on calcine fortement du carbonate de manganèse obtenu par double décomposition, et l'on mélange l'oxyde qui résulte de cette calcination avec $\frac{1}{8}$ de son poids de charbon en poudre très-fine et $\frac{1}{8}$ de borax. Ce mélange étant placé dans un creuset brasqué, c'est-à-dire dans un creuset de terre réfractaire dont les parois intérieures sont revêtues d'une couche épaisse de charbon, on le soumet à la température la plus élevée que l'on puisse produire dans une bonne forge pendant au moins une heure et demie. On obtient de la sorte un petit culot de manganèse qui contient du carbone et du silicium en combinaison, ce qui le rend très-aigre. On peut l'en débarrasser en le calcinant de nouveau à une très-haute température avec du carbonate de manganèse, dans un creuset de porcelaine disposé lui-même au milieu d'un creuset de Hesse, le charbon et le silicium se trouvant brûlés par l'oxygène de l'oxyde. On l'obtiendrait dans un état de pureté parfaite, en décomposant au rouge par le sodium le protochlorure de manganèse anhydre.

§ 690. Le manganèse possède une couleur grise, sa texture ressemble à celle de certaines fontes. A l'air humide, il répand une odeur fétide qui rappelle celle qu'exhale la fonte quand on la dissout dans un acide; il est un peu moins dur que cette substance, et se laisse plus facilement attaquer par la lime. Ce métal est très-cassant et peut être facilement réduit en poudre fine par la trituration. Son point de fusion est au moins aussi élevé que celui du fer; sa densité est de 8,013.

Le manganèse s'oxyde à l'air humide et décompose l'eau à 100 degrés. Pour le conserver, il est nécessaire de l'enfermer dans des flacons remplis d'huile de naphte ou dans des tubes scellés à la lampe.

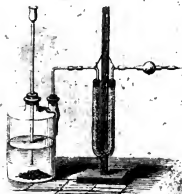
Le manganèse ne forme pas moins de six combinaisons définies avec l'oxygène; nous allons les passer successivement en revue.

PROTOXYDE DE MANGANÈSE. Éq. = 35,5 ou 443,75.

§ 700. Le protoxyde de manganèse s'obtient en calcinant le chlorure de manganèse avec du carbonate de soude, et lessivant ensuite la masse saline; il resté pour résidu du protoxyde de manganèse.

On peut l'obtenir encore en réduisant par l'hydrogène le bioxyde de manganèse ou le carbonate de ce métal. L'appareil que

Fig. 183.



l'on emploie se compose d'un flacon à deux tubulures dans lequel on introduit les substances propres à la préparation de l'hydrogène, et d'un tube au milieu duquel on a soudé une boule destinée à contenir la matière à réduire. Ces deux parties sont reliées l'une à l'autre, ainsi que l'indique la fig. 183, par un tube en U renfermant une substance desséchante, telle que de la ponce humectée d'acide sulfurique ou du chlorure de calcium en fragments. Lorsque la réduction est complète, on ferme

à la lampe l'ampoule contenant le protoxyde; grâce à cette précaution, on peut le conserver indéfiniment dans cet état.

L'oxyde ainsi préparé se présente sous la forme d'une poudre très-fine, d'un vert clair, et qui s'oxyde à l'air avec la plus grande facilité, si la température employée pour la réduction n'a pas été trop élevée. Si l'on opère, au contraire, à une très-haute température, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'oxyde qui prend naissance s'agglomère et peut rester exposé à l'air sans en absorber l'oxygène.

Obtenu par l'un ou l'autre procédé, le protoxyde de manganèse est d'un beau vert; il se dissout très-bien dans les acides, avec lesquels il forme des sels qui, pour la plupart, cristallisent avec facilité. C'est une base très-énergique comparable à la magnésie avec laquelle elle est isomorphe. Si l'on verse de la potasse caustique dans la dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse bien pur, on obtient un précipité blanc qui est de l'hydrate de protoxyde de manganèse; cet hydrate absorbe très-rapidement l'oxygène de l'air et se transforme finalement en une matière brune qui est de l'hydrate de sesquioxyde.

Le protoxyde de manganèse est représenté par la formule



SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE. Éq. = 79 ou 987,5.

§ 701. Le sesquioxyde de manganèse se rencontre dans le règne minéral, tantôt cristallisé sous forme d'aiguilles délicates ou en octaèdres, tantôt en morceaux brillants aussi durs que la pierre à fusil. On le connaît à l'état anhydre et sous forme d'hydrate.

Cet oxyde s'obtient en décomposant à une douce chaleur de l'azotate de manganèse. Il se dégage des vapeurs rutilantes, et le sesquioxyde reste sous forme d'une poudre d'un brun foncé. Le sesquioxyde hydraté ressemble beaucoup par sa couleur au peroxyde avec lequel il est souvent mélangé; le moyen de reconnaître le mélange consiste à le réduire en poudre fine: le peroxyde reste noir, tandis que le sesquioxyde hydraté devient brun au contact de l'air.

La composition de cet oxyde est exprimée par la formule



BIOXYDE DE MANGANÈSE. Éq. = 43,5 ou 54,75.

§ 702. Le bioxyde de manganèse, plus connu généralement sous le nom de *peroxyde de manganèse*, existe dans la nature, cristallisé en prismes allongés, d'un gris foncé, qui présentent un éclat métallique très-prononcé.

L'hydrate de bioxyde s'obtient en délayant dans l'eau du carbonate de manganèse, y faisant passer un courant de chlore et lavant le précipité noir qui s'est déposé. Celui-ci s'obtient pareillement en décomposant par l'eau chaude le manganate de potasse.

Une chaleur rouge détruit le bioxyde de manganèse, de l'oxygène se dégage, et l'on obtient un résidu pulvérulent d'un brun rougeâtre: Ce dernier est une combinaison du protoxyde de manganèse avec le sesquioxyde, à laquelle on avait donné le nom d'*oxyde rouge de manganèse* avant que l'analyse fit connaître sa véritable nature. Cet oxyde Mn^2O^3 peut être, en effet, considéré comme résultant de l'union d'équivalents égaux de protoxyde et de sesquioxyde: On peut dès lors le formuler de la manière suivante:



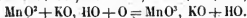
Si l'on traite cette combinaison par de l'acide azotique affaibli, le protoxyde se dissout et le sesquioxyde reste pour résidu.

Le bioxyde de manganèse est employé dans la préparation du chlore et de l'oxygène.

Sa composition est exprimée par la formule



§ 703. Le bioxyde de manganèse appartient à cette classe particulière de composés que nous avons désignés sous le nom d'*oxydes singuliers*, c'est-à-dire qu'il ne se comporte ni comme une base ni comme un acide. Lui enlève-t-on 1 équivalent d'oxygène, on en fait une base puissante; vient-on, au contraire, à lui ajouter 1 équivalent de ce gaz, on le transforme en un véritable acide: c'est ce qu'expriment les équations suivantes:



Traité par l'acide chlorhydrique, ce composé ne fournit pas de

chlorure correspondant, et laisse par conséquent dégager du chlore. En effet, on a



Nous avons mis à profit cette propriété, § 222, pour la préparation de ce gaz. On s'en sert également pour cet usage dans les arts, et par suite pour la fabrication des hypochlorites employés dans le blanchiment des étoffes de coton, de chanvre et de lin. Or l'oxyde de manganèse que nous offre la nature peut contenir des substances étrangères incapables de fournir du chlore par l'action de l'acide chlorhydrique; il s'ensuit que deux échantillons d'oxyde naturel pourront donner des quantités très-différentes de ce gaz, et par suite posséderont une valeur vénale très-différente. Il est donc fort important pour l'acheteur de pouvoir apprécier d'une manière exacte la proportion de peroxyde pur existant dans un oxyde donné.

§ 704. On doit à Gay-Lussac une méthode fondée sur l'appréciation de la quantité de chlore que peut fournir un manganèse donné. L'expérience et les calculs d'équivalents démontrent qu'un poids de 3^{re},98 de bioxyde de manganèse parfaitement pur, traité par un excès d'acide chlorhydrique, dégage, 1 litre de chlore pur et sec à la température de 0 degré sous la pression de 0^m,760; si donc le manganèse qu'on soumet au même traitement ne fournit que $\frac{3}{4}$ de litre de chlore, il en faudra nécessairement conclure qu'il ne renferme que 75 pour 100 de bioxyde réel. Par conséquent, pour obtenir avec cet oxyde la même quantité de chlore que fournirait 1 kilogramme d'oxyde pur, il en faudra prendre un poids égal à $\frac{100}{75} = 1^{\text{kg}},33$.

Cette proportion de chlore dégagé peut s'évaluer par deux méthodes. La première consiste à introduire dans un petit matras (fig. 184) 3^{re},98 de l'oxyde à essayer et à verser dessus 25 à 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique du commerce, après quoi on bouche le matras avec un bouchon traversé par un tube qui se recourbe en formant un angle d'environ 45 degrés, et dont la branche libre doit avoir environ 0^m,60 de longueur. On engage ce dernier dans le col d'un ballon de $\frac{1}{2}$ litre environ, renfermant une dissolution très-étendue de potasse caustique, et l'on chauffe graduelle-

ment le matras; à mesure que le chlore se dégage, il est absorbé

Fig. 184.



par la liqueur alcaline. Dès que le dégagement cesse, on porte à l'ébullition le liquide du matras, afin de chasser, au moyen de la vapeur d'eau, les dernières traces de chlore dans le ballon. On en verse alors le contenu dans une éprouvette jaugeant 1 litre à un point de repère donné, puis on ajoute graduellement de l'eau, de manière à amener la liqueur à ce volume; on procède enfin à un essai chlorométrique.

On peut, ainsi que l'a fait Ebelmen, remplacer la liqueur alcaline par une dissolution d'acide sulfureux entièrement exempte d'acide sulfurique. Le chlore, arrivant au milieu de cette liqueur, opère la décomposition de l'eau, dont il prend l'hydrogène, tandis que l'oxygène, se portant sur l'acide sulfureux, le transforme en acide sulfurique. En ajoutant à cette liqueur un excès d'une dissolution d'un sel de baryte et portant à l'ébullition pour chasser l'excès d'acide sulfureux, le poids de sulfate de baryte obtenu fait nécessairement connaître la proportion de peroxyde de manganèse pur contenu dans l'oxyde essayé.

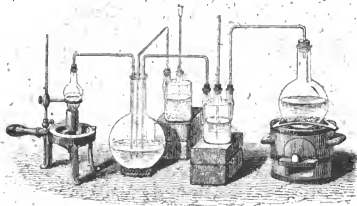
En effet, 36^{rs},98 de peroxyde de manganèse pur fournissent 1 litre de chlore sec à 0 degré et sous la pression de 0^m,760. Or ce litre de chlore mis en présence de l'acide sulfureux et d'un sel de baryte produit 106^{rs},65 de sulfate de cette substance. On déterminera donc la richesse de l'oxyde soumis à l'analyse en posant la proportion

$$36^{\text{rs}},98 : 106^{\text{rs}},65 :: x : p,$$

p représentant le poids de sulfate de baryte donné par l'expérience. Pour obtenir des résultats précis, il est nécessaire d'opérer de la

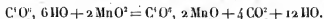
manière suivante : On introduit dans un grand ballon de l'eau distillée, complètement privée d'air par une ébullition récente, dans laquelle on dissout du chlorure de baryum, et, afin d'éviter l'accès de l'air pendant la durée de l'expérience, on y fait passer un courant de gaz hydrogène. L'appareil étant entièrement privé d'oxygène, on y fait arriver simultanément un courant d'hydrogène et de gaz sulfureux soigneusement lavé. Les choses étant ainsi disposées (*fig. 185*),

Fig 185.



on introduit, comme précédemment, dans un petit matras 3^{er}, 98 de peroxyde de manganèse avec un excès d'acide chlorhydrique, et l'on fait arriver le chlore qui se dégage dans le ballon renfermant l'acide sulfureux et le sel de baryte. Lorsque l'on a mis fin à l'expérience, on fait bouillir le liquide, tout en maintenant le courant d'hydrogène pour chasser l'excès d'acide sulfureux et rassembler le sulfate de baryte formé. Ce dernier est alors jeté sur un filtre, séché et pesé.

L'acide oxalique peut également permettre d'évaluer la richesse d'un manganèse. En effet, lorsqu'on fait bouillir une dissolution de cet acide avec de l'oxyde de manganèse en fine poussière, il se dégage un gaz qui n'est autre que de l'acide carbonique pur, tandis qu'il reste dans le ballon de l'oxalate de protoxyde de manganèse. Cette réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation



Il serait facile de démontrer, en substituant à ces équivalents

leurs valeurs numériques, que 1 gramme de peroxyde de manganèse pur fournit dans cette circonstance sensiblement 1 gramme d'acide carbonique pur et sec à 0 degré et sous la pression de 0^m,760. Si donc on chauffe le mélange précédent dans un ballon et qu'on fasse rendre le gaz, après l'avoir desséché par son passage à travers de la poëce sulfurique, dans un appareil à boules contenant de la potasse caustique taré soigneusement avant l'expérience, l'augmentation de poids qu'il aura subie fera connaître la quantité d'acide carbonique dégagé. Si P représente ce poids, on déduira la richesse du manganèse au moyen de la proportion

$$1^{er} \text{MnO}^2 : 1^{er} \text{CO}^2 :: x : P; \text{ d'où } x = P.$$

ACIDE MANGANIQUE. Éq. = 51,5 ou 643,75.

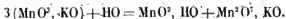
§ 705. On obtient cet acide en calcinant du peroxyde de manganèse avec de la potasse caustique. Si l'on agit au contact de l'air, ou mieux de l'oxygène, ou bien encore sous l'influence de substances capables d'abandonner tout à la fois de l'oxygène et de la potasse, telles que le nitre par exemple, l'oxydation s'opère plus rapidement et l'on obtient une plus grande quantité de cet acide. En traitant la masse par l'eau, la majeure partie se dissout en communiquant au liquide une couleur d'un beau vert foncé, qui, par l'évaporation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, laisse déposer des cristaux verts de manganate de potasse. Ces cristaux sont toujours mélangés d'hydrate de potasse dont on les sépare facilement en raison de leur couleur; on les fait ensuite sécher sur une plaque de porcelaine dégourdie.

On peut également obtenir le manganate de soude ou de baryte en chauffant le peroxyde de manganèse avec l'une ou l'autre de ces bases en présence de l'oxygène.

L'acide manganique ne saurait être séparé des combinaisons précédentes en raison de la facilité très-grande avec laquelle il tend à se suroxyder.

Le manganate de potasse se dissout sans altération dans l'eau contenant de la potasse; il n'en est pas de même dans l'eau pure: il se forme, dans ce cas, un précipité brun d'hydrate de peroxyde de manganèse et la liqueur se colore en rouge. C'est de l'hyper-manganate de potasse qui a pris naissance.

On peut exprimer la réaction par la formule suivante :



L'addition d'une petite quantité d'acide ou l'ébullition déterminent cette transformation d'une manière plus rapide. L'exposition de la liqueur au contact de l'air produit un effet semblable, l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère tendant à saturer la potasse ; seulement ici l'action est très-lente, et comme le manganate de potasse présente une couleur différente de celle de l'hypermanganate, il en résulte des mélanges de nuances très-variées : de là le nom de *caméléon minéral*, sous lequel on désignait cette substance avant qu'on en connût la nature chimique.

L'analyse du manganate conduit pour la composition de l'acide à la formule



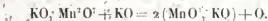
ACIDE HYPERMANGANIQUE. Éq. = 111 ou 1387,5.

§ 706. En calcinant fortement un mélange de peroxyde de manganèse et de potasse caustique, on obtient l'hypermanganate de potasse. Mais le procédé qui permet d'obtenir ce sel en plus forte proportion, consiste à chauffer un mélange de chlorate de potasse, d'hydrate de la même base et de peroxyde de manganèse ; on opère de la manière suivante. On fait un mélange de parties égales en poids de chlorate de potasse et de peroxyde de manganèse réduit en poudre aussi fine que possible, et l'on ajoute à ce mélange $1\frac{1}{2}$ partie de potasse dissoute dans très-peu d'eau. Ce mélange est desséché à une douce température dans une capsule de porcelaine, puis chauffé jusqu'au rouge sombre dans un creuset de terre. On reprend la masse refroidie par l'eau qui se colore en rouge intense, puis la dissolution filtrée sur de l'amiante est évaporée dans une capsule de porcelaine sur la lampe à alcool. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux d'hypermanganate de potasse que l'on purifie complètement à l'aide de nouvelles cristallisations. L'évaporation dans le vide fournit cette substance sous la forme de prismes d'un rouge foncé présentant des reflets métalliques. Ce sel est très-peu soluble ; 16 parties d'eau n'en dissolvent que 1 partie.

On obtient l'acide hypermanganique en traitant l'hypermanga-

nate de baryte par l'acide sulfurique. La dissolution de cet acide est d'un beau rouge; elle est très-peu stable et se décompose même à froid. Les acides non saturés d'oxygène, tels que les acides sulfureux et phosphoreux, le décomposent instantanément.

Si l'on verse de la potasse caustique dans la dissolution de l'hyperpermanganate de potasse, la liqueur, de rose qu'elle était, passe au vert émeraude; il s'est reformé, dans cette circonstance, du manganate de potasse, et de l'oxygène est devenu libre :



La réaction ne s'opérant qu'an sein d'une grande quantité d'eau, l'oxygène reste en dissolution dans ce liquide.

L'acide hypermanganique forme avec la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, l'oxyde d'argent, etc., des sels qui sont isomorphes avec les perchlorates des mêmes bases.

La composition de l'acide hypermanganique est représentée par la formule



§ 707. Le soufre forme avec le manganèse une combinaison qu'on rencontre dans la nature sous la forme d'une matière noire brillante qui devient verte par la trituration. On la prépare soit en versant une dissolution d'un monosulfure alcalin dans un sel de protoxyde de manganèse, soit en traitant par la chaleur le bioxyde de manganèse avec du soufre; il se dégage, dans ce cas, de l'acide sulfureux, et l'on obtient pour résidu dans le creuset une poudre verte qui est du protosulfure de manganèse :



Le monosulfure ainsi préparé contient presque toujours du protoxyde; on l'obtient pur en calcinant du peroxyde de manganèse avec du sulfure de carbone.

Le sulfure obtenu par précipitation au moyen d'un sulfure alcalin et d'un sel de manganèse, se présente sous la forme de flocons blancs légèrement rosés.

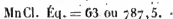
COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE MANGANÈSE.

§ 708. Le chlore peut former avec le manganèse deux combinaisons correspondant au protoxyde et au sesquioxyde.

Le protochlorure s'obtient en traitant directement le peroxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique; il se dégage du chlore et l'on obtient pour résidu du protochlorure de manganèse en soumettant la liqueur à l'évaporation. Pour l'obtenir pur et privé du sesquichlorure de fer qu'il contient presque toujours, on fait bouillir jusqu'à siccité le chlorure avec du carbonate de manganèse, après avoir eu soin, toutefois, de chasser l'acide chlorhydrique en excès et avoir repris par l'eau. Le peroxyde est déplacé de sa combinaison, et l'acide carbonique se dégage.

Le protochlorure de manganèse cristallise avec 4 équivalents d'eau qu'on peut lui faire perdre par la chaleur. Chauffé au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène, et du chlore se dégage.

Anhydre, il a pour formule



§ 709. Le *sesquichlorure de manganèse*, Mn^2Cl^3 , s'obtient en traitant, à une basse température, le sesquioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique. La dissolution est d'un beau rouge; chauffée, elle laisse dégager du chlore et se transforme en protochlorure.

SULFATE DE MANGANÈSE. Éq. = 75,5 ou 942,25.

§ 710. Le sulfate de manganèse se prépare en chauffant du peroxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique; cet oxyde abandonne la moitié de son oxygène, en produisant une masse noire que l'on reprend par l'eau pour dissoudre le sulfate formé. On peut encore traiter de la même manière l'oxyde rouge qu'on obtient comme résidu dans la préparation de l'oxygène, ou bien aussi le protochlorure de manganèse provenant de la préparation du chlore.

Le sulfate de manganèse cristallisé contient des proportions d'eau qui peuvent varier suivant la température à laquelle la cristallisation s'est opérée : au-dessous de 6 degrés, les cristaux en con-

tiennent 7 équivalents; au-dessus de cette température, ils en retiennent 4 équivalents. Enfin, si l'on mêle une dissolution concentrée de sulfate de manganèse avec de l'acide sulfurique, il se précipite par l'évaporation des cristaux grenus qui ne contiennent que 1 équivalent d'eau. Il en est de même du sel chauffé à 120 degrés.

La composition de ces divers sulfates peut donc s'exprimer au moyen des formules suivantes :

SO^3, MnO , sulfate anhydre, provenant du sel cristallisé chauffé à 300 degrés;

$\text{SO}^3, \text{MnO} + \text{HO}$, sulfate cristallisé chauffé à 120 degrés;

$\text{SO}^3, \text{MnO} + 4 \text{HO}$, sulfate cristallisé entre 20 et 30 degrés;

$\text{SO}^3, \text{MnO} + 6 \text{HO}$, sulfate cristallisé entre +6 et +20 degrés;

$\text{SO}^3, \text{MnO} + 7 \text{HO}$, sulfate cristallisé au-dessous de +6 degrés.

CARBONATE DE MANGANÈSE. Éq. = 57,5 ou 718,75.

§ 711. Ce sel existe dans la nature; cristallisé sous forme de rhomboédres, mais il est presque toujours accompagné d'une certaine quantité de carbonates de fer et de chaux. Ces cristaux sont anhydres. On obtient un hydrocarbonate de manganèse en versant du carbonate de soude dans la dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse. C'est une poudre d'un blanc sale, insoluble dans l'eau pure, mais soluble dans ce liquide lorsqu'il est saturé d'acide carbonique.

CARACTÈRES DES SELS DE MANGANÈSE.

§ 712. Ces sels sont en général rosés; ils deviennent tons blancs par la dessiccation.

Leurs dissolutions donnent :

Avec la potasse et la soude caustiques, un précipité blanc-rosé qui se colore promptement à l'air en brun foncé. La coloration est plus rapide si l'on fait intervenir le chlore. Ce caractère suffit pour distinguer les sels de manganèse des sels de fer.

Avec les carbonates alcalins, il se forme un précipité blanc de carbonate de manganèse qui ne change pas de couleur.

L'acide sulhydrique donne un précipité blanc de sulfure hydraté si les liqueurs sont bien neutres; pas de précipité si les liqueurs sont acides.

Avec un monosulfure ou un sulfhydrate alcalin, on obtient un précipité blanc-rosé de sulfure hydraté.

L'ammoniaque précipite la moitié de l'oxyde si le sel est neutre, et il y a en même temps formation d'un sel double. Si le sel est acide, il ne se forme pas de précipité.

Le cyanoferrure de potassium donne un précipité blanc si le sel est pur.

La noix de galle est sans action. Il en est de même des métaux.

Chauffés au chalumeau, avec un peu de salpêtre et de carbonate de potasse, ils donnent une masse qui se dissout dans l'eau en la colorant en vert foncé. Avec le borax sur le fil de platine, ils donnent une perle améthyste dont la coloration disparaît dans la flamme intérieure.

CHAPITRE TRENTE-SIXIÈME.

FER.

Examen des divers procédés de préparation du fer pur employé dans les laboratoires. — Propriétés générales du fer. — Action de l'oxygène. — Oxydes de fer: — Protoxyde. — Sesquioxyde. — Oxyde magnétique. — Acide ferrique. — Combinaisons du fer avec le soufre, le chlore, le cyanogène. — Cyanoferrures et cyanoferrides. — Bleu de Prusse. — Carbures de fer. — Sulfates de fer. — Caractères des sels de protoxyde et de sesquioxyde. — Examen des divers minerais de fer. — Essai d'un minerai de fer par voie sèche. — Essai par voie humide. — Traitement des minerais riches. Méthode catalane. — Traitement des minerais renfermant des gangues. — Méthode des hauts fourneaux. — Théories des réactions chimiques qui s'accomplissent dans ces appareils. — Fontes. — Fonte grise et blanche. — Affinage au petit foyer. — Affinage par la méthode anglaise. — Finage et puddlage. — Acier. — Acier naturel. — Acier de concentration, acier fondu, acier damassé. — Trempe. — Analyse des fontes et aciers.

FER. Éq. = 28 ou 350.

§ 713. Ce métal, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *mars*, existe en grande abondance dans la nature; ses nombreuses et importantes applications en font un des métaux les plus précieux. Bien que sa découverte remonte à une époque assez éloignée, néanmoins sa production n'est devenue très-active que depuis un temps peu considérable. On le rencontre rarement à l'état métallique; il existe le plus ordinairement combiné soit avec l'oxygène, soit avec le soufre.

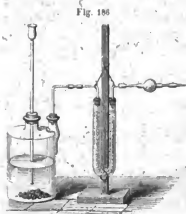
Dans le commerce, on trouve le fer sous trois états différents: à l'état de fer doux ou de fer en barres et en combinaison avec le carbone et le silicium, constituant ainsi la fonte et l'acier.

Le fer doux contient toujours une petite quantité de carbone dont l'affinage n'a pu le priver complètement; pour l'obtenir pur,

on opère de la manière suivante : On coupe en petits morceaux du fil d'archal très-fin, qui de tous les échantillons de fer du commerce est celui qui s'approche le plus de l'état de pureté, puis on l'oxyde soit en le chauffant à l'air, ou mieux en le soumettant à l'action de la vapeur d'eau à une température élevée. Les fils oxydés et réduits en petits fragments sont mélangés avec une petite quantité de verre blanc grossièrement pulvérisé, puis on introduit le tout dans un creuset de terre très-réfractaire qu'on chauffe à la température d'une bonne forge.

À une haute température, les matières étrangères que renferme le fer agissent sur l'oxyde en le ramenant à l'état métallique, tandis que l'excès de cet oxyde forme avec la silice une scorio qui vient se rassembler à la partie supérieure du creuset, surnageant le fer métallique qui s'est fondu en un culot que l'on sépare facilement. Obtenu de cette façon, le fer est plus blanc et plus malléable que celui du commerce.

On peut encore obtenir du fer métallique en réduisant par l'hydrogène le sesquioxyde de fer,



à la température du rouge naissant (fig. 186). L'oxyde, qui est brun, se transforme en une poudre noire qu'on laisse refroidir dans le courant du gaz hydrogène. Le fer obtenu de la sorte est dans un état de division très-grand; dès qu'on l'expose au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène avec une telle énergie, qu'il prend feu. Cette propriété lui a fait donner le nom de *fer pyrophorique*.

Par l'action de l'hydrogène sur le protochlorure de fer, à la température rouge, on obtient également du fer métallique parfaitement pur. Le métal forme, sur les parois du tube, une couche brillante dans laquelle on observe des cristaux parfaitement déterminés.

§ 714. Le fer pur possède une texture cristalline qui varie suivant la forme qu'on lui a donnée : elle est ordinairement à petits

grains brillants dans le fer étiré en fils; quelquefois elle est fibreuse, comme dans le fer en barres. Le fer à texture fibreuse est ordinairement plus recherché, ce qui tient à ce qu'il possède une ténacité beaucoup plus grande. C'est le plus tenace de tous les métaux. Un fil de fer de 2 millimètres de diamètre peut supporter une charge de 250 kilogrammes sans se rompre.

Le fer exige pour fondre une température excessivement élevée; il se ramollit à la chaleur blanche, et, dans cet état, on peut lui faire prendre toute espèce de forme par le martelage. On utilise cette curieuse propriété que possède le fer de se souder à lui-même pour réunir deux pièces de ce métal. Il suffit, en effet, d'en chauffer les deux extrémités au blanc suant, comme disent les forgerons, parce qu'en effet l'oxyde qui s'est produit perle à la surface du métal comme des gouttelettes de sueur à la surface de la peau, puis de les frapper fortement avec le marteau. L'oxyde fondu se trouve éliminé par le choc, et les deux parties métalliques bien décapées se réunissent avec facilité. Quelquefois on saupoudre les parties échauffées avec du sable fin, afin de former un silicate de fer, plus fusible que l'oxyde lui-même et que le choc peut exprimer encore plus facilement.

§ 713. L'air et l'oxygène secs sont sans action sur le fer à la température ordinaire. À l'air humide, ce métal s'oxyde rapidement et se recouvre de rouille, surtout si l'air contient de l'acide carbonique. Cette oxydation n'a pas lieu seulement aux dépens de l'air, mais encore aux dépens de l'eau, dont l'hydrogène à l'état naissant se combine avec l'azote de l'air et forme de l'ammoniaque que retient l'oxyde.

Chauffé au rouge, le fer s'oxyde promptement au contact de l'air, et se recouvre à sa surface d'une pellicule noire que le moindre choc suffit pour faire tomber. Ces fragments de pellicules portent le nom de *boutitures de fer*. À la chaleur blanche, le fer brûle en lançant des étincelles. Ce phénomène de combustion se produit avec une bien plus grande intensité dans le gaz oxygène, ainsi que nous l'avons constaté § 40.

Le fer est facilement attaqué par les acides. Avec les acides chlorhydrique et sulfurique étendus d'eau, il se dégage de l'hydrogène; l'acide sulfurique concentré produit à chaud un dégagement d'acide sulfureux. L'acide azotique, au maximum de concentration,

n'exerce aucune action sur ce métal, § 119; l'acide du commerce, au contraire, l'attaque avec violence en dégageant des vapeurs ru-tilantes. Lorsque l'acide azotique est très-étendu, le fer se dissout sans qu'il y ait apparence de dégagement gazeux; il se forme, dans ce cas, de l'azotate de fer et de l'azotate d'ammoniaque.

La densité du fer varie entre 7,7 et 7,9.

PROTOXYDE DE FER. Eq. = 36 ou 450.

§ 716. Cet oxyde est encore inconnu sous forme anhydre. Lorsqu'on chauffe au rouge blanc une barre de fer au contact de l'air, celle-ci ne tarde pas à se recouvrir d'une pellicule noire que l'on détache facilement par le marteau. Ces pellicules ou battitures de fer constituent une combinaison qui se rapproche, par sa composition, de l'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4 .

Le protoxyde de fer forme un hydrate que l'on obtient en versant une dissolution de potasse caustique dans un sel de protoxyde de fer; le précipité blanc qui se forme attire très-rapidement l'oxygène de l'air et passe alternativement du blanc au vert bouteille, puis au bleu verdâtre et finalement au rouge brun. Si l'on fait bouillir l'oxyde blanc avec de l'eau, à l'abri du contact de l'air, il ne tarde pas à passer au noir, en même temps qu'il perd son eau d'hydratation; il se transforme alors en oxyde magnétique. La composition du protoxyde est exprimée par la formule,



SESQUIOXYDE DE FER. Eq. = 80 ou 1000

§ 717. Le sesquioxycde ou peroxyde de fer est très-répandu dans la nature. On le rencontre cristallisé sous forme de rhomboédres aplatis, brillants, presque noirs; il est connu sous le nom de *fer oligiste*. On le trouve fréquemment, dans les fissures des laves volcaniques, à l'état de lames minces irisées, très-brillantes, présentant la forme d'hexagones réguliers; on le désigne alors sous le nom de *fer spéculaire*. Amorphe, il forme des masses compactes qui constituent l'*hématite rouge*, plus connue dans les arts sous le nom de *sanguine*.

Comme nous l'avons vu § 193, on l'obtient comme résidu de la préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen, en calcinant le

sulfate de protoxyde de fer; c'est ce qu'exprime l'équation suivante :



Cet oxyde porte alors le nom de *colcothar*; il est généralement employé pour polir les métaux et les glaces. On s'en sert également pour mettre en couleur les carreaux des appartements.

On peut encore le préparer artificiellement en calcinant 1 partie de sulfate de protoxyde de fer et 3 parties de sel marin. En représentant par l'eau le produit qui provient de cette réaction, on obtient un résidu formé de petites lamelles cristallines d'un brun très-foncé. Cette matière, excessivement dure, est employée pour affiler les rasoirs.

Le sesquioxyde de fer forme une combinaison avec l'eau, de même que le protoxyde : pour l'obtenir, il suffit de verser de la potasse, ou mieux de l'ammoniaque, dans une dissolution d'un sel de peroxyde de fer; il se sépare aussitôt des flocons d'un brun rougeâtre qui constituent l'*hydrate de peroxyde de fer*. Par l'action d'une douce chaleur, l'hydrate perd son eau. Ce dernier, chauffé graduellement jusqu'au rouge, devient subitement incandescent et se transforme en un produit qui, tout en conservant sa composition, a perdu la propriété de se dissoudre dans les acides. Cette modification n'appartient pas en propre au sesquioxyde de fer; plusieurs oxydes, tels que l'alumine et l'oxyde vert de chrome, se comportent exactement de la même manière. Chauffé jusqu'à la chaleur blanche, il perd de l'oxygène et se transforme en oxyde magnétique Fe^3O^4 .

La composition du sesquioxyde de fer est exprimée par la formule



OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE. Éq. = 116 ou 1450,0.

§ 718: Cet oxyde, que l'on rencontre également dans la nature, se présente quelquefois cristallisé en octaèdres qui sont remarquables par leur forme régulière et leur grosseur. La Suède en fournit un gisement assez considérable. Il est connu sous le nom d'*oxyde de fer magnétique*, à cause de la propriété magnétique qu'il possède à un très-haut degré.

Dans les laboratoires, on peut l'obtenir soit en faisant brûler du

fer dans l'oxygène, soit en le chauffant au rouge dans un courant de vapeur d'eau; dans ce dernier cas, il affecte une forme cristalline qu'il est très-facile de distinguer. Lorsqu'on veut l'obtenir à l'état hydraté, il suffit de faire bouillir de l'hydrate de sesquioxyde de fer délayé dans l'eau avec de la limaille de fer, et séparant l'excès de cette dernière par des lavages répétés. On l'obtient plus facilement en versant dans un grand excès d'ammoniaque un mélange à équivalents égaux de sulfates de protoxyde et de peroxyde de fer.

L'oxyde de fer magnétique ne saurait être considéré comme un oxyde particulier, mais bien comme une combinaison définie de protoxyde et de sesquioxyde de fer, analogue à l'oxyde rouge de manganèse. Si l'on fait digérer cet oxyde dans un flacon bouché avec moins d'acide chlorhydrique qu'il n'en exige pour se dissoudre, le protoxyde se dissout, et il reste un résidu rouge de sesquioxyde de fer. Sa composition est représentée par la formule



Si l'on remplace dans ce composé le sesquioxyde de fer par de l'alumine ou de l'oxyde vert de chrome, on obtient des minéraux qui sont isomorphes avec lui; il en est de même si l'on remplace le protoxyde par de la magnésie, du protoxyde de manganèse ou de l'oxyde de zinc.

ACIDE FERRIQUE. Éq. = 52 ou 650.

§ 719. Cette combinaison du fer avec l'oxygène est très-instable; jusqu'à présent on n'a pu l'obtenir qu'en combinaison avec les bases. Le ferrate de potasse s'obtient en projetant dans un creuset de terre chauffé au rouge cerise un mélange de 1 partie de limaille de fer et 2 parties de nitre sec. Le résidu, repris par l'eau, s'y dissout en forte proportion en donnant à ce liquide une belle couleur rouge semblable à celle de l'hypermanganate de potasse. On se procure plus sûrement le ferrate de potasse en faisant arriver du chlore dans une dissolution concentrée de potasse caustique, tenant en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer, et ayant soin d'ajouter constamment de la potasse pour maintenir toujours cette base en excès; le ferrate de potasse se dépose sous la forme d'une

poudre noire que l'on met égoutter sur une brique ou sur de la porcelaine déglacée. Cette poudre noire se dissout facilement dans l'eau qu'elle colore en rouge foncé.

Le ferrate de potasse présente une instabilité très-grande; vient-on, en effet, à le traiter par un acide, il se détruit immédiatement, laisse dégager de l'oxygène; et produit un sel de sesquioxyde de fer. Sa composition est exprimée par la formule



PROTOSULFURE DE FER. Éq. = 44 ou 55o.

§ 720. Le protosulfure de fer s'obtient directement en chauffant en vases clos un mélange de soufre et de fer.

En faisant réagir de l'acide sulfhydrique sur un sel de protoxyde de fer, il se sépare un précipité noir de sulfure. Ce dernier, qui est complètement amorphe et dépourvu d'éclat, possède la propriété, lorsqu'il est encore humide, d'absorber rapidement l'oxygène de l'air et de se transformer en sulfate de protoxyde de fer. Celui qu'on obtient par la première méthode est en masse compacte, il est cassant et présente un reflet métallique.

Le soufre et le fer, amenés à l'état de plus grande division, peuvent rester indéfiniment au contact l'un de l'autre sans qu'ils éprouvent de modification; mais si l'on fait intervenir l'eau, la combinaison s'opère avec dégagement de chaleur; la masse devient noirâtre, en même temps qu'elle laisse dégager l'excès d'eau. Cette préparation est connue sous le nom de *volcan de Léméri*, du nom du chimiste qui la fit connaître, et qui, par cette réaction, espérait expliquer la formation des volcans.

Sa composition est exprimée par la formule



SESQUISULFURE DE FER. Éq. = 104 ou 1300,0.

§ 721. On le prépare par voie humide, en versant goutte à goutte une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer dans un sulfhydrate liquide: il se forme un précipité noir qui est très-peu stable.

Sa composition est exprimée par la formule



BISULFURE DE FER. Éq. = 60 ou 750.

§ 722. Ce sulfure se prépare dans les laboratoires en chauffant à une température voisine du rouge sombre un mélange de proto-sulfure de fer très-divisé, avec la moitié de son poids de soufre. Le fer se combine avec une nouvelle quantité de soufre et forme une poudre jaune foncé d'aspect métallique.

Le bisulfure est très-répandu dans la nature; il constitue le minéral connu sous le nom de *pyrite martiale*. On le rencontre sous la forme de gros cristaux cubiques possédant un reflet métallique jaunâtre. Sa densité est de 4,981. Les acides étendus sont sans action sur la pyrite; chauffée en vases clos, elle perd une partie de son soufre et donne un sulfure composé de 68 parties de soufre pour 100 parties de fer.

Sa composition est exprimée par la formule



PYRITES DE FER MAGNÉTIQUES.

§ 723. La nature nous fournit encore, mais en très-faible proportion, un sulfure de fer dont la composition correspond à la formule



et qu'on peut considérer, comme formé de 6 parties de protosulfure de fer unies à 1 partie de bisulfure. Il est connu des minéralogistes sous le nom de *pyrite magnétique*, en raison de la propriété qu'il possède d'agir sur le barreau aimanté.

On peut l'obtenir par plusieurs procédés, mais celui qu'il est préférable d'employer consiste à faire chauffer jusqu'au rouge blanc une barre de fer que l'on plonge dans un creuset rempli de soufre fondu, le sulfure qui se forme se détache sous forme liquide et tombe au fond du creuset où il vient se rassembler.

COMBINAISONS DU FER AVEC LE CHLORE.

§ 724. Le chlore forme avec le fer deux combinaisons définies, un protochlorure et un sesquichlorure qui correspondent au protoxyde et au sesquioxyle. Leur composition est exprimée par les

formules

Protochlorure.....	FeCl ,
Sesquichlorure.....	Fe^2Cl^3 .

PROTOCHLORURE DE FER. Éq. = 63,5 ou 793,75.

§ 725. On obtient le protochlorure de fer en faisant réagir, à l'abri de l'air et à une température élevée, l'acide chlorhydrique gazeux sur des fils de fer portés au rouge. Le chlorure formé se sublime et vient se condenser dans les parties froides du tube. Il s'obtient également en chauffant un mélange de limaille de fer très-fine et de sel ammoniac. Sa composition est représentée par la formule



Par voie humide, on le prépare en décomposant l'acide chlorhydrique par la limaille de fer. Les cristaux qui se forment possèdent une couleur vert clair, ils contiennent 6 équivalents d'eau. Leur composition est, par conséquent, exprimée par la formule



SESQUICHLORURE DE FER. Éq. = 162,5 ou 2031,25.

§ 726. Ce composé se prépare en faisant passer un courant de chlore sec en excès sur du fer porté au rouge. Le métal brûle vivement en produisant de petites paillettes irisées d'un noir violacé. Par la voie humide, on le prépare en faisant réagir l'eau régale sur le fer; le liquide rougeâtre évaporé laisse déposer des cristaux de même couleur qui attirent très-promptement l'humidité de l'air. Il est soluble dans l'alcool et l'éther. La vapeur d'eau le décompose en acide chlorhydrique et en sesquioxyde de fer qui se dépose sous forme de paillettes cristallines hexagonales. On peut, à l'aide de cette réaction, se rendre compte de la formation du fer spéculaire dans les laves des volcans.

La composition du sesquichlorure de fer est exprimée par la formule



COMBINAISONS DU CYANOGENE AVEC LE FER.

CYANOFERRURES ET CYANOFERRIDES.

§ 727. De même que le chlore et ses congénères, le cyanogène peut former avec le fer deux combinaisons qui sont représentées par les formules



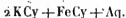
Ces deux cyanures ne présentent par eux-mêmes aucun intérêt; mais lorsqu'on les met en présence d'un cyanure alcalin, ils donnent naissance à des composés qui présentent une grande importance industrielle.

Ces produits, qu'on désigne sous les noms de *prussiate jaune* et *prussiate rouge* de potasse, sont employés avec avantage dans les laboratoires au point de vue de l'analyse qualitative et sont consommés en quantité considérable dans les ateliers de teinture.

Le premier prend naissance toutes les fois qu'on calcine avec du carbonate de potasse un charbon azoté, en ayant soin d'agiter les matières avec un ringard de fer, ou mieux d'y ajouter de la limaille de ce métal ou quelque produit ferrugineux naturel, du fer spathique, par exemple. On pourrait également l'obtenir et d'une manière plus simple en chauffant du cyanure de potassium avec du fer métallique.

On se sert, depuis quelques années, d'une méthode qui rentre dans les précédentes en faisant passer de l'air dépourvu d'oxygène sur un mélange de charbon et de carbonate de potasse; auquel on ajoute une certaine quantité de fer ou d'un produit ferrugineux.

Le résidu des opérations précédentes étant lessivé, puis soumis à l'évaporation, laisse déposer de beaux cristaux jaunes qu'on avait considérés tout d'abord comme un cyanure double de potassium et de fer représenté par la formule



Cette hypothèse est inadmissible si l'on songe que ce produit ne présente en rien les propriétés vénéneuses des cyanures solubles et qu'en outre la présence du fer ne saurait y être décelée par l'emploi des réactifs qui servent à en manifester l'existence. Il n'en

est plus de même en ce qui concerne le potassium, les réactifs se comportant à l'égard de ce composé comme ils le font avec les différents sels de potasse; c'est ainsi qu'avec l'acide tartrique on obtient un précipité blanc de crème de tartre et que le bichlorure de platine y fait naître le précipité jaune caractéristique du chloroplatinate de potasse.

Partant de ces observations, Gay-Lussac fut conduit à considérer ce composé comme résultant de la combinaison du potassium avec un radical particulier qu'il désigna sous le nom de *cyanoferre* et dont il exprima la composition par la formule



Le composé désigné précédemment sous le nom de *prussiate de potasse* fut alors représenté par la formule



et désigné sous le nom de *cyanoferrure de potassium*, dans ce composé, le potassium existant seul à l'état sensible et pouvant être remplacé par un autre métal.

Si dans la dissolution du cyanoferrure de potassium on verse un sel de cuivre, il se précipite immédiatement des flocons brun-marron, dont la composition est exprimée par la formule



Remplace-t-on le sel de cuivre par des sels de plomb ou d'argent, on obtient des précipités de couleurs blanches dont la composition, entièrement analogue, est exprimée par les formules.



En un mot, verse-t-on dans la dissolution du cyanoferrure de potassium une solution d'un métal appartenant à l'une quelconque des cinq dernières sections, il se forme un précipité dont la composition est représentée par la formule générale



Ces précipités possédant des colorations qui leur sont particulières, on conçoit tout le parti qu'on peut tirer d'un pareil réactif au point

de vue de l'analyse qualitative, aussi ce produit est-il fréquemment employé dans les laboratoires. Fait-on passer maintenant un courant d'acide sulfhydrique à travers de l'eau tenant en suspension du cyanoferrure de plomb, ce produit est décomposé, du sulfure noir de plomb se forme en même temps que l'eau retient en dissolution un acide que l'évaporation abandonne sous forme de cristaux. Cet acide, représenté par la formule

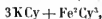


qui présente le parallélisme le plus parfait avec le cyanoferrure de potassium, est désigné sous le nom d'acide *hydroferrocyanique* ou *cyanoferrhydrique*. Ce dernier, mis en présence d'un oxyde quelconque, reproduit un cyanoferrure.

A l'état de pureté ce composé se présente sous la forme de belles paillettes blanches et nacrées. Sa saveur franchement acide ne rappelle en rien celle de l'acide cyanhydrique. Sec, il se conserve indéfiniment à l'abri de l'air, mais au contact de ce fluide il s'altère rapidement et laisse un résidu de bleu de Prusse.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore à travers une dissolution de cyanoferrure de potassium jusqu'à ce que la liqueur cesse de précipiter les sels de peroxyde de fer, il se forme du chlorure de potassium, et lorsqu'on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation, il se dépose des cristaux d'un beau rouge rubis qu'on désignait autrefois, pour cette raison, sous le nom de prussiate rouge de potasse et qui, pour des raisons analogues à celles que nous avons déduites précédemment, reçut de Gay-Lussac le nom de *ferricyanure* ou *cyaniferrure de potassium*.

La composition de ce produit, exprimée primitivement par



doit être représentée par la formule



On peut se rendre compte de sa formation au moyen de l'équation



Ce cyaniferrure de potassium à la manière du cyanoferrure fait naître dans les dissolutions métalliques des précipités de couleurs

caractéristiques, dont l'analyse qualitative tire également un parti très-avantageux. Les teinturiers en consomment des quantités considérables pour la production d'une belle couleur bleue qui présente la plus grande ressemblance avec le bleu de Prusse : on la désigne sous le nom de bleu de France.

La composition des précipités formés par le cyanoferrure de potassium dans les dissolutions métalliques est représentée par la formule générale



En faisant passer un excès d'acide sulfhydrique à travers de l'eau tenant en suspension du cyanoferrure de plomb, on obtient une liqueur susceptible d'abandonner par l'évaporation un acide cristallisable dont la composition est exprimée par la formule



C'est l'acide *cyanoferrhydrique*. Ce dernier, par son contact avec les divers oxydes métalliques, reproduit les différents cyanoferrures.

A l'état de pureté, ce produit forme de petits cristaux de couleur rougeâtre, sa saveur acide est suivie d'un arrière-goût astringent. Quant à ses autres propriétés, elles sont à peine connues.

Lorsqu'on fait agir une dissolution de cyanoferrure de potassium sur un sel de peroxyde de fer, on obtient un précipité d'un bleu très-riche, observé pour la première fois par un teinturier de Berlin, nommé Diesbach, et qui présente au point de vue des applications une importance considérable.

On a proposé diverses méthodes pour la préparation de ce produit; toutes se résument soit à faire agir le cyanoferrure de potassium sur le sulfate ou l'azotate de sesquioxyde de fer, soit à précipiter par cet agent le sulfate de protoxyde de fer, puis à faire agir sur la matière blanche obtenue de l'hypochlorite de chaux et finalement de l'acide chlorhydrique faible. La composition du bleu de Prusse sec est représentée par la formule brute



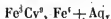
Sa production s'explique facilement au moyen de l'équation



Comment maintenant doit-on envisager la constitution du bleu

de Prusse? Faut-il le considérer comme un composé résultant de l'union de 3 équivalents de protocyanure de fer avec 2 équivalents de sesquicyanure, ou bien comme une combinaison définie de 4 molécules de fer avec un radical particulier analogue au cyanoferrure, mais présentant un état de condensation trois fois plus considérable.

Sa composition serait alors exprimée par la formule



constituant un terme particulier d'un nouveau groupement



Quoi qu'il en soit, de quelque façon qu'on envisage sa constitution, le bleu de Prusse présente les caractères suivants. C'est une substance amorphe, insoluble dans l'eau pure et dans l'alcool, d'un bleu magnifique, qui prend par la dessiccation un reflet métallique d'un rouge de cuivre.

Vers 200 degrés ce produit abandonne de l'eau, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, un peu de cyanogène et laisse pour résidu du carbure et du paracyanure de fer.

Il résulte d'expériences fort importantes de M. Chevreul que, lorsqu'on soumet le bleu de Prusse à l'action d'une température modérée, du cyanogène se dégage et l'on obtient pour résidu du protocyanure de fer. D'après ce savant, le bleu de Prusse appliqué sur une étoffe éprouverait pareillement de la part de la radiation solaire des modifications fort curieuses. Ce composé se décolore en effet complètement dans ces circonstances en perdant du cyanogène, pour reprendre sa coloration primitive lorsqu'on l'abandonne ensuite au contact de l'air dans un endroit obscur. Avec une même quantité de bleu de Prusse, M. Chevreul a pu se procurer un grand nombre de colorations et de décolorations successives, jusqu'à ce que cette substance eût abandonné graduellement la totalité de son cyanogène et se fût transformée complètement en peroxyde de fer qui constitue le dernier terme de cette action.

Le bleu de Prusse forme des combinaisons nombreuses : c'est ainsi qu'il s'unit au peroxyde de fer équivalent à équivalent, en donnant un produit d'une couleur un peu plus violacée, qu'on désigne sous le nom de *bleu de Prusse basique*.

Il s'unit pareillement au cyanoferrure de potassium et donne un composé qui se dissout facilement dans l'eau pure, ce qui justifie le nom de *bleu de Prusse soluble* sous lequel on le connaît.

En faisant agir le cyanoferride de potassium sur les sels de protoxyde de fer, on obtient encore une substance d'un très-beau bleu connue sous le nom de *bleu de Turnbull*, dont la composition, bien différente de celle du bleu de Prusse, est exprimée par la formule :



Cette substance n'est, on le voit, autre chose qu'un ferricyanure de fer, ainsi que l'indique suffisamment son mode de production.

Je terminerai l'histoire de ces curieux composés par des tableaux indiquant la couleur des précipités formés par le cyanoferrure et le cyanoferrure de potassium dans les dissolutions métalliques.

Métaux alcalins.....	Pas de précipité.
Magnésium, glucinium, aluminium.....	Pas de précipité.
Cérium.....	Précipité blanc.
Manganèse.....	Blanc, devient bientôt fleur de pêcher.
Protoxyde de fer.....	Blanc abondant, bleuît à l'air.
Sesquioxyde de fer.....	Bleu foncé abondant.
Étain.....	Blanc.
Zinc.....	Blanc.
Cadmium.....	Blanc.
Cobalt.....	Vert d'herbe.
Nickel.....	Vert pomme pâle.
Chrome.....	Vert gris.
Molybdène.....	Brun foncé.
Vanadium.....	Jaune citron tirant sur le vert.
Antimoine.....	Blanc.
Titane.....	Rouge brun, soluble dans un excès de réactif.
Bismuth.....	Blanc.
Oxydure de cuivre.....	Blanc.
Protoxyde de cuivre.....	Cramoisi.
Plomb.....	Blanc, légèrement jaunâtre.
Protoxyde de mercure.....	Blanc, se décompose rapidement, à l'air.
Argent.....	Blanc, bleuît à l'air.
Palladium.....	Olive.
Or.....	Blanc.
Platine.....	Blanc.

Les dissolutions de cyaniferrure de potassium donnent, avec :

Titane.	Précipité jaune brunâtre.
Manganèse.	Gris brunâtre.
Protoxyde de fer.	Bleu foncé.
Sesquioxyde.	Coloration brune sans précipité.
Cobalt.	Brun fougéâtre foncé.
Nickel.	Brun jaunâtre.
Cuivre.	Brun jaunâtre sale.
Zinc.	Jaune orangé.
Étain.	Blanc.
Bismuth.	Brun jaunâtre.
Mercuré.	Jaune.
Argent.	Jaune orangé.

CARBURES DE FER.

§ 728. On donne le nom de *carbures de fer* à des composés de fer et de carbone au moins aussi répandus que le métal dont ils dérivent et sur la nature desquels on est loin cependant d'être d'accord.

On ne connaît aucun carbure de fer présentant une composition atomique bien définie.

Les produits connus dans le commerce sous les noms d'*acièrs* et de *fontes*, et dont il serait impossible de représenter la composition par une formule, affectent chacun trois variétés, savoir :

Pour les acièrs.	{ Acier <i>trempe</i> ;
	{ Acier <i>trempe et recuit</i> ;
	{ Acier <i>doux</i> .
Pour les fontes.	{ Fonte <i>blanche</i> ;
	{ Fonte <i>traitée</i> ;
	{ Fonte <i>grise</i> .

Ces trois variétés de chacun des carbures de fer peuvent être obtenues avec un seul et même échantillon de chacun d'eux, acier et fonte, sans que sa composition chimique ait été modifiée. Pour les faire naître, il suffit d'opérer ce qu'on appelle la *trempe* du composé dans certaines conditions déterminées que nous examinerons plus loin. Disons seulement, quant à présent, que la divergence qui règne entre les opinions des divers auteurs qui ont écrit

sur ces matières, repose presque intégralement sur les effets de la trempe que les uns considèrent comme des phénomènes chimiques, tandis que les autres les envisagent comme des phénomènes physiques.

Certains chimistes croient devoir attribuer la différence qu'on observe entre la fonte et l'acier à des proportions variables des principes constituants. D'autres, et c'est l'immense majorité, n'y ont vu que des dissolutions solidifiées; seulement, parmi ces derniers, les uns admettent avec Karsten, promoteur de l'idée, que les aciers et les fontes sont des dissolutions dans le métal, plus ou moins saturé d'un véritable carbure de fer; les autres, en très-petit nombre, pensent avec M. Jullien, à qui l'on doit cette hypothèse, que les carbures de fer sont de simples dissolutions de carbone dans le métal plus ou moins saturé.

Ce qu'il y a de certain, c'est que, d'après Karsten, la quantité de carbone contenue dans l'acier ne dépasse jamais 2,3 pour 100 du composé pur, et la quantité de carbone, contenue dans la fonte, est toujours comprise entre 2,3 et 5,25 pour 100 du composé pur.

Nous disons du composé pur, parce que dès que le composé renferme des impuretés, il y a des carbures de fer qui se comportent comme fontes alors bien qu'elles contiennent moins de carbone que les aciers purs.

En second lieu, quelles que soient les proportions des composants, si celle du carbone ne dépasse pas 5,25 et si la température est convenable, le fer, mis en présence du carbone, l'absorbe intégralement.

L'hypothèse de M. Jullien me paraît présenter plus de vraisemblance que celle de Karsten qui consiste à voir dans les carbures de véritables composés; car, s'il n'y avait que des combinaisons de possible, les aciers et les fontes seraient nécessairement des produits hétérogènes. Or aucune substance n'est plus homogène que l'acier et la fonte après fusion et refroidissement lent.

Maintenant sont-ce des dissolutions, dans le métal, d'un véritable carbure de fer, ou simplement de carbone pur?

Il est plus difficile ici de se prononcer à priori; cependant on peut dire, en faveur de la seconde opinion, qu'il est inconcevable que le fer, mis en présence d'un excès de carbone à une température convenable, n'en absorbe jamais que 5,25 pour 100 du com-

posé, c'est-à-dire ne se combine avec lui qu'en partie et non en totalité. Nous reviendrons du reste avec quelques détails sur cette question, lorsque nous traiterons des fontes et des aciers.

SULFATE DE PROTOXYDE DE FER.

§ 729. Le sulfate de protoxyde de fer, connu dans le commerce sous le nom de *couperose verte*, s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique étendu d'eau sur du fer métallique. La liqueur évaporée laisse déposer de gros cristaux d'un vert bleuâtre qui affectent la forme de prismes rhomboïdaux.

Dans les arts, on le prépare en grand en soumettant à l'action du grillage la pyrite, ou bisulfure de fer; le soufre en excès se volatilise, et si la température est trop élevée, une partie du sulfure se transforme en oxyde. Après le grillage, on l'expose à l'action simultanée de l'air et de l'eau; le sulfure se transforme graduellement en sulfate, qui est entraîné par l'eau qui sert à l'arroser. Le liquide est ensuite évaporé et soumis à la cristallisation.

Obtenu par le sulfure, il contient souvent des sels étrangers.

Le sulfate de protoxyde de fer cristallise en prismes rhomboïdaux d'un vert clair et transparent. Cristallisé à la température ordinaire, il contient 7 équivalents d'eau, dont il perd 6 équivalents lorsqu'on le chauffe à 100 degrés. A 80 degrés, le sel renferme 4 équivalents d'eau; enfin, les cristaux qui se séparent d'une dissolution concentrée renfermant un excès d'acide sulfurique, ne contiennent que 3 équivalents d'eau.

Le sulfate de protoxyde de fer, chauffé au rouge, se décompose en acide sulfureux, acide sulfurique et peroxyde de fer.

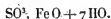
A 100 degrés, l'eau dissout trois fois son poids de sulfate. La dissolution possède une légère teinte verdâtre. Abandonnée au contact de l'air, elle se décompose en absorbant de l'oxygène, et laisse déposer un sous-sel de couleur jaune.

Le sulfate de protoxyde de fer est employé par les teinturiers. Il sert à précipiter l'or, à préparer l'acide sulfurique de Nordhausen et le colcothar. On s'en sert également comme agent de désinfection dans la vidange.

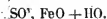
A l'état anhydre, sa composition est exprimée par la formule



Cristallisé à la température ordinaire, il a pour formule



Séché à 100 degrés, il perd les $\frac{7}{8}$ de son eau; il est alors représenté par la formule



SULFATE DE PEROXYDE DE FER.

§ 730. Ce sel se prépare en faisant réagir l'acide azotique sur une dissolution bouillante de sulfate de protoxyde de fer. La dissolution, évaporée jusqu'à siccité, laisse finalement une masse jaune-clair, déliquescente.

Nous ne décrivons pas d'autre sel de fer en raison de leur peu d'importance; je me contenterai de vous faire connaître les propriétés caractéristiques de ces produits avant d'aborder l'étude des objets d'art que ce métal est susceptible de former.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE ET DE PEROXYDE DE FER.

§ 731. A l'état solide et cristallisé, les sels de protoxyde de fer possèdent une couleur d'un vert bleuâtre, ceux de sesquioxyde ont une couleur d'un jaune brunâtre. Anhydres, ils sont blancs.

Les dissolutions des sels de protoxyde de fer sont d'un vert clair; celles des sels de peroxyde sont colorées en jaune rougeâtre.

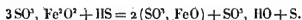
La potasse et la soude donnent avec les sels de protoxyde un précipité blanc qui verdit immédiatement par son exposition à l'air; avec les sels de peroxyde, le précipité est brun ocreux.

L'ammoniaque produit avec les sels de protoxyde un précipité blanc sale qui se redissout dans un excès de réactif; la dissolution, abandonnée à l'air, laisse déposer graduellement de l'hydrate de sesquioxyde; avec les sels de peroxyde, le précipité brun qui se forme est insoluble dans un excès d'ammoniaque.

Les carbonates alcalins donnent un précipité blanc de carbonate de protoxyde qui verdit promptement en abandonnant son acide carbonique: les sels de peroxyde donnent un précipité brun d'hydrate de peroxyde. Il se dégage de l'acide carbonique.

L'acide sulfhydrique est sans action sur les sels de protoxyde

de fer ; les sulphydrates donnent des précipités noirs. Avec les sels de sesquioxyde, l'hydrogène sulfuré donne un précipité blanc de soufre, et les sulphydrates des précipités bruns. La réaction entre l'acide sulphydrique et les sels de sesquioxyde peut s'exprimer au moyen de l'équation



Le cyanoferrure de potassium donne avec les sels de protoxyde un précipité blanc qui bleuit rapidement à l'air : avec les sels de sesquioxyde, on obtient immédiatement un précipité bleu connu sous le nom de *bleu de Prusse*.

Le cyanoferride produit un précipité bleu dans les sels de protoxyde de fer et ne donne pas de précipité dans les sels de peroxyde.

L'infusion de noix de galle ne donne aucun précipité dans la dissolution des sels de protoxyde de fer ; elle donne, au contraire, dans les sels de sesquioxyde un précipité noir-bleuâtre qui n'est autre chose que l'encre ordinaire.

Le sulfocyanure de potassium fait naître dans la dissolution des sels de sesquioxyde de fer une coloration d'un rouge de sang très-intense.

Au chalumeau, les sels de fer donnent avec le borax des perles rouge-foncé dans la flamme intérieure, et vertes dans la flamme extérieure ; ces colorations disparaissent presque entièrement par le refroidissement.

EXTRACTION DU FER.

§ 732. Le fer étant le plus important de tous les métaux que l'industrie humaine ait fait servir à ses besoins, nous nous étendrons plus que nous ne l'avons fait à l'égard des autres métaux sur l'histoire des procédés employés pour son extraction, en ne nous occupant, en quelque sorte, que de la théorie de ces procédés, rejetant tous les détails techniques qui seraient hors de propos dans le cadre de cet ouvrage, et qui trouvent tout naturellement leur place dans le Cours de Métallurgie.

§ 733. Le fer se trouve dans tous les terrains, et constitue un très-grand nombre d'espèces qu'on peut classer de la manière suivante :

Fer métallique.	{ Fer natif.
	{ Fer météorique.
Minéraux oxygénés.	{ Peroxyde anhydre.
	{ Peroxyde hydraté.
	{ Oxyde magnétique.
Minéraux sulfurés.	{ Pyrites jaunes et blanches.
	{ Pyrites magnétiques.
	{ Sulfates.
Minéraux phosphorés et arséniés.	{ Phosphates.
	{ Arsénures.
	{ Arséniosulfures.
	{ Arséniates.
Minéraux silicés.	{ Silicates divers.
Minéraux carbonés.	{ Carbonates.
	{ Oxalates.
	{ Chromites.
Minéraux à acides métalliques.	{ Tungstates.
	{ Titanates.

Le fer natif se rencontre dans quelques localités avec une densité variable; il ne contient aucun métal étranger, mais de petites quantités d'arsenic et de graphite.

Le fer météorique se rencontre dans beaucoup de lieux en masses quelquefois considérables. Il renferme toujours du nickel, quelquefois du cobalt et du chrome, plus rarement du molybdène et du cuivre.

Les composés sulfurés, phosphorés et arséniés sont sans aucun intérêt pour l'extraction du fer métallique, parce que les opérations que nécessiterait cette extraction sont très-longues, très-dispendieuses, et que d'ailleurs le fer obtenu serait toujours de qualité très-inférieure.

Nous ne nous occuperons donc ici que des oxydes et des carbonates. Ce sont les quatre classes principales des composés exploités avec avantage.

§ 734. Tous les minéraux renfermant des substances métalliques ne sauraient être employés à l'extraction de ces métaux; il ne suffit pas, en effet, qu'un composé renferme un métal pour

qu'il soit exploitable : il faut évidemment que ce dernier puisse en être retiré d'une manière profitable pour celui qui se livre à cette extraction. La teneur en métal qui rend un minéral exploitable dépend donc ou de sa valeur vénale ou de la facilité plus ou moins grande avec laquelle on peut le séparer des matières étrangères auxquelles il est uni.

Toutes les fois qu'un composé naturel renferme une quantité de métal telle, qu'on puisse l'en retirer avec profit, on donne à celui-ci le nom de *mineral*. Si le métal possède une grande valeur, tels que l'or et l'argent, il suffit qu'il en renferme quelques millièmes pour que son extraction soit avantageuse. Si c'est du cuivre, il faut qu'il en contienne au moins 10 pour 100.

Dans le cas du fer, comme ce métal est à très-bon marché, le mineral doit en contenir au moins 25 pour 100, et de plus s'y trouver à l'état d'oxyde; car si le métal contenait du soufre ou du phosphore, l'extraction deviendrait beaucoup trop désavantageuse, s'il s'agissait de se procurer le métal pur.

Les minerais de fer qu'on exploite sont le plus généralement des peroxydes de fer, comme le fer oligiste, l'hématite rouge, l'hématite brune, le peroxyde de fer argileux anhydre, et enfin l'hydrate de peroxyde de fer argileux. En Suède, le mineral dont on fait le plus communément usage est l'oxyde magnétique, ou aimant naturel. Quant au fer spathique, ou carbonate de protoxyde de fer, on le trouve ordinairement mélangé de peroxyde de fer; d'ailleurs, par la chaleur, il se décompose en acide carbonique et oxyde de carbone, en laissant du peroxyde de fer pour résidu. L'extraction du fer de ses minerais revient donc toujours à la réduction du peroxyde de fer mélangé de matières terreuses, auxquelles on donne le nom de *gangues*.

§ 735. Avant d'exposer les méthodes employées pour l'extraction du fer, nous allons faire connaître les procédés dont on fait usage dans les laboratoires pour déterminer approximativement la quantité de ce métal contenue dans un mineral, ainsi que la nature de la fonte et des scories qu'il peut fournir.

Cette détermination peut s'effectuer à l'aide de deux méthodes : la première, en quelque sorte calquée sur le mode d'extraction qu'on suit dans les arts, porte le nom d'*essai par voie sèche*; la seconde, qui nécessite l'emploi des réactifs ordinaires, acides,

alcalis, et qui s'accomplit à des températures peu élevées, constitue l'analyse par voie humide.

Pour qu'un essai réussisse, il faut non-seulement que le fer puisse fondre, mais encore que les matières qui sont mélangées à l'oxyde de fer puissent former des composés fusibles, afin que la séparation complète du métal puisse avoir lieu. De là la nécessité d'ajouter à la matière ferrugineuse des substances susceptibles d'opérer la fusion des gangues, et qui, pour cette raison, sont désignées sous le nom de *fondants*.

Nous diviserons avec M. Berthier les matières ferrugineuses en cinq classes.

La première comprendra les matières pures ou presque pures ;

La deuxième, les matières dont les gangues sont presque entièrement formées par du quartz ;

La troisième, les matières qui contiennent de la silice et de l'alumine, mais qui ne renferment pas de chaux ;

A la quatrième appartiennent les matières ferrugineuses qui contiennent différentes bases, telles que la magnésie, l'oxyde de manganèse, l'alumine, la chaux, etc., mais qui sont exempts de silice.

Enfin la cinquième comprend les matières ferrugineuses qui renferment tout à la fois de la silice et diverses bases.

Il est évident, d'après cela, qu'il sera nécessaire d'ajouter à la matière ferrugineuse des fondants de nature variable, suivant qu'elle fera partie de l'une ou de l'autre de ces classes. Celles de la première et de la dernière n'ont besoin de l'addition d'aucun fondant. Celles qui renferment de la silice et de l'alumine nécessitent l'intervention d'une matière calcaire. Celles, au contraire, qui sont riches en calcaire et qui sont pauvres en silice, ont besoin de l'addition de quartz ou d'argile.

Ceci posé, voici comment on doit s'y prendre pour faire l'essai d'un minerai de fer par voie sèche.

§ 736. On peut employer soit des creusets nus en terre réfractaire ou en plombagine, soit des creusets brasqués de charbon. La fonte n'adhère jamais aux creusets nus, mais la scorie ou y adhère fortement, et alors il devient très-difficile de la détacher complètement, ou bien elle entraîne à l'état de dissolution une partie de la matière argileuse du creuset. Dans l'un et l'autre cas, on ne

peut avoir le poids de la scorie d'une manière rigoureuse. Les creusets brasqués ne présentent point cet inconvénient; le culot de fonte et la scorie peuvent toujours se détacher d'une manière nette, et leur poids peut être obtenu rigoureusement. Ils offrent en outre deux avantages : l'un, en ce que la brasque soutient les parois au moment où elles se ramollissent sous l'influence de la haute température développée; le second, c'est d'empêcher qu'aucune substance étrangère ne s'introduise dans la scorie.

Les essais se font ordinairement sur 10 à 20 grammes de matière ferrugineuse : on pourrait employer jusqu'à 50 grammes si l'on voulait soumettre la fonte à quelques épreuves pour connaître sa qualité : mais dans ce cas l'essai doit être maintenu au feu beaucoup plus longtemps que les essais ordinaires.

La matière ferrugineuse est réduite en poudre fine, puis passée au tamis de soie; on pèse ensuite la quantité de fondant à employer, qu'on mêle très-intimement à la matière à essayer. On introduit ensuite le mélange dans le creuset et on le tasse avec un pilon de porcelaine afin de bien unir sa surface, on remplit enfin le creuset avec de la brasque tassée par couches successives. Le creuset étant disposé dans le fourneau, on laisse le feu s'allumer bien complètement, après quoi on donne un fort coup de vent pendant une heure à une heure et demie, suivant qu'on opère sur 10 à 20 grammes de matière ferrugineuse. On laisse ensuite le feu s'éteindre; et quand les creusets sont refroidis, on les casse et l'on retire les culots. Le culot est enfin pesé, puis on détache le globule de fonte de la scorie, ce qui se fait facilement en frappant légèrement dessus. Si l'on remarque quelques grenailles de fonte à la surface de la scorie, il faut la pulvériser et promener dans la poudre un barreau aimanté, afin d'enlever les petites parcelles de fonte qu'on réunit au culot; en déduisant du poids du culot total le poids de la fonte qu'on peut obtenir ainsi rigoureusement, on connaît le poids exact de la scorie.

Il faut ensuite avoir soin de noter l'aspect du culot total, ainsi que les caractères qui appartiennent à la fonte et à la scorie : on obtient de la sorte des indices sur la nature des substances contenues dans la matière ferrugineuse qui peuvent guider pour le travail en grand.

Un seul essai ne saurait suffire, il est nécessaire d'en faire un

second. Si les résultats obtenus coïncident suffisamment, l'essai doit être considéré comme bon et les résultats obtenus comme exacts. Mais on peut, au moyen d'opérations très-simples que nous allons succinctement indiquer, se dispenser de ce double essai.

§ 737. Au moyen d'une calcination et d'un grillage, on peut doser l'eau, l'acide carbonique et les matières volatiles combustibles contenues dans le minerai qu'on se propose d'analyser. En traitant un poids connu de la matière bien pulvérisée par l'acide acétique ou l'acide azotique très-faible, on détermine la quantité de calcaire pur ou magnésien. Lorsque ces acides n'ont plus d'action, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique bouillant ou mieux par l'eau régale, qui dissout le fer et le manganèse, et l'on obtient alors la quantité de quartz ou d'argile qui entrait dans la composition du minerai.

Ces opérations préliminaires terminées, on ajoute à la matière ferrugineuse le fondant le plus convenable, et l'on opère ainsi que nous venons de le dire.

§ 738. Ces premières notions exposées, nous allons nous occuper de la théorie des opérations métallurgiques qui ont pour but de convertir en fer l'oxyde des minerais.

Les minerais ordinaires sont des mélanges intimes et plus ou moins agrégés d'oxyde de fer et d'argile ou de calcaire. L'argile est elle-même composée de beaucoup de silice, d'un peu d'alumine, de quelques centièmes d'oxyde de fer et d'un peu de carbonate de chaux. Si l'on réduisait les minerais par un gaz, on aurait des parcelles métalliques disséminées dans une matière inerte, dont la présence rendrait impossible l'emploi du métal. Or ces matières fondent généralement ou du moins peuvent devenir fusibles à la température à laquelle le fer lui-même est pâteux. En battant alors fortement la masse, le fer s'agrégera, tandis que les matières étrangères, amenées à l'état de fusion, suinteront de tous côtés et pourront s'en dégager complètement.

La gangue la plus ordinaire des minerais est de l'argile, substance tellement infusible, qu'elle sert à former les creusets réfractaires; si l'on ajoutait à ce silicate de la potasse ou de la soude, on obtiendrait un composé très-fusible, et d'autant plus fusible que ces bases y seraient en plus forte proportion; comme la potasse et la soude sont fort chères, on les remplace par une base plus

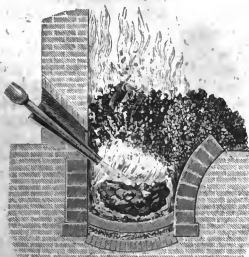
commune, la chaux. La présence de cette dernière détermine donc la formation d'un silicate double d'alumine et de chaux fusible à une très-haute température.

§ 739. L'addition de la chaux n'est pas nécessaire lorsque le minerai, très-riche en peroxyde de fer, ne renferme qu'une très-petite quantité de gangue; car, dans ce cas, il se formera directement, à la haute température des appareils dans lesquels s'opère la réduction, un silicate double d'alumine et de fer, composé très-fusible. On voit donc qu'ici le minerai fournit lui-même la quantité de base nécessaire pour que la silice puisse fondre. Le silicate double ainsi produit forme, au milieu des cendres, une scorie vitreuse; mais à mesure que la silice est saturée, la partie de peroxyde de fer qui est en contact avec le charbon se trouve réduite. Ce procédé n'est évidemment applicable que dans le cas où le minerai qu'on exploite est très-riche. Pour un minerai pauvre, le peroxyde de fer suffirait à peine à saturer la silice, et les quantités de fer réduites seraient insignifiantes. C'est alors qu'il faut opérer, comme on l'a dit plus haut, en ajoutant de la chaux.

§ 740. Dans le procédé d'extraction du fer connu sous le nom de *méthode catalane*, dont on fait encore usage au pied des Pyrénées, dans le comté de Foix, dans la Catalogne, on peut se dispenser de l'addition de la chaux, ce qui est d'autant plus avantageux, que l'on obtient un silicate plus fusible et que l'on n'est pas obligé de passer par l'intermédiaire de la fonte pour obtenir ensuite le fer. L'appareil dont on se sert est fort simple : il rappelle en quelque sorte la disposition de nos foyers ordinaires. On creuse dans le sol une sorte de troupe-de-loup (*fig.* 187) qu'on remplit de combustible et qu'on recouvre de minerai, sauf en une partie. En ce point pénètre dans le combustible une tuyère par laquelle de forts soufflets, mus par des machines, envoient de l'air au milieu du brasier. L'air, fortement lancé vers le fond du creuset, convertit d'abord le charbon en acide carbonique, qui se trouve ramené bientôt à l'état d'oxyde de carbone par son passage au milieu des couches supérieures de charbon. L'oxyde contenu dans le minerai se réduit à l'état de métal par une portion de cet oxyde de carbone dont l'excès vient brûler au contact de l'air. A la température élevée qui se développe dans cet appareil, le silicate double,

qui forme la scorie, fond en même temps que le fer, et s'agglutine en prenant une consistance pâteuse.

Fig. 187.



Une portion de cette scorie s'écoule par une ouverture pratiquée à la partie inférieure du creuset; l'autre portion reste emprisonnée dans la masse spongieuse du métal.

On porte enfin cette masse, à laquelle on donne le nom de *loupe*, sous un lourd marteau mû par une machine hydraulique ou par une machine à vapeur. Les matières inertes s'échappent alors par les pores à mesure que la loupe est battue. La température très-élevée de cette loupe permet de la battre fort longtemps sans qu'elle perde assez de chaleur pour ne pouvoir plus être travaillée au marteau. On la coupe ensuite, ce qui se fait en y enfonçant, à l'aide du même marteau, des coins de fer aciers dont l'angle est taillé en biseau; on la sépare de la sorte en *lopihs*, qu'on reporte au foyer s'il est besoin, et qu'on forge ensuite en barres en les martelant.

§ 741. Quand le combustible est trop cher et le minerai trop pauvre, on est obligé d'employer une méthode toute différente. Dans ce cas, il faut éliminer les matières inertes sans perdre de

fer et cependant en les rendant fusibles. Les procédés qu'on emploie tiennent alors à la nature du minerai, dont on peut déterminer la composition soit par des analyses exactes, soit par des réductions en petit dans un creuset, ainsi que nous l'avons indiqué § 736. Supposons que la silice ne soit pas saturée par l'alumine, il sera nécessaire d'ajouter un fondant calcaire : on prendra pour cet usage le carbonate de chaux auquel on donne le nom de *castine*, sel qui, à la température élevée des appareils dont on fait usage, passe à l'état de chaux et se combine avec la silice en formant un silicate double fusible. Lorsqu'au contraire la gangue est calcaire, on y ajoute une proportion convenable d'argile qui prend alors le nom d'*erbuc*.

Lorsque le minerai n'est pas riche et que le contact des gaz réducteurs a besoin d'être prolongé davantage, il faut employer des fourneaux plus élevés que dans la méthode catalane, en même temps qu'une soufflerie plus puissante.

A partir du *viii^e* siècle et dès le commencement, en Styrie, en Allemagne, en Suède, dans l'Alsace, on commença par faire usage d'appareils présentant la forme d'une pyramide tronquée assise sur sa base la plus large. Plus tard, on remplaça cette pyramide par deux cônes adossés par leurs grandes bases. Par la partie supérieure, désignée sous le nom de *guculard*, on chargeait le combustible et le minerai. Après douze heures de travail, la masse était enlevée par des ouvertures pratiquées dans l'embrasure des soufflets. Quant au reste, il était évacué non sans une grande perte de temps et de combustible.

Les produits obtenus par cette méthode étaient peu abondants et très-variables ; tantôt on obtenait du fer, tantôt de l'acier ou de la fonte.

Dans le *ix^e* siècle, l'art des forges s'étendit vers le nord, dans la Bohême, dans la Saxe et dans le Hartz.

Les usines d'Espagne et celles des Bas-Pays prospéraient dans le *x^e* siècle.

On ne peut déterminer l'époque et la contrée où les appareils précédents furent convertis en hauts fourneaux. En Angleterre, on coula déjà beaucoup de bouches à feu en fonte de fer dans le *xvi^e* siècle (en 1547) : il est donc certain que l'on y connaissait alors ces appareils.

L'emploi du coke dans les hauts fourneaux date de 1720. Sturtevant prit, en 1612, une patente pour l'emploi de cette substance. De semblables patentes furent données à Ravenson, en 1613, et à Dudley, en 1619; mais il s'écoula près d'un siècle encore avant que la fusion des minerais de fer par le coke, dans les hauts fourneaux, fût couronnée de succès. Cette découverte passa d'Angleterre en Silésie, en 1795.

En France, la création de la première usine où l'on fit usage du coke pour le traitement du fer, date de 1781.

C'est en 1784 qu'on fit, en Angleterre, les premiers essais d'affinage dans les fours à réverbère au moyen de la houille.

§ 742. Ceci posé, nous allons examiner avec détail la nature des phénomènes chimiques qui s'accomplissent dans les *hauts fourneaux* (fig. 188), et nous nous efforcerons de faire comprendre comment, grâce aux recherches si remarquables de M. Ébelmen, la théorie de ces appareils peut être établie de la manière la plus simple.

La capacité d'un haut fourneau se compose de quatre parties distinctes continues, ayant une verticale pour axe commun (fig. 189, 190 et 191, Pl. VII) ce sont :

1°. La *cave* C.

2°. Les *étalages* E.

Ces deux parties ont la forme de deux troncs de cône adossés par leur base la plus large, et sont reliées par une courbe douce; on donne à cette partie du fourneau le nom de *grand ventre* V. Immédiatement au-dessous des étalages se trouvent :

3°. L'*ouvrage* O, capacité de forme prismatique ou cylindrique dont la partie inférieure reçoit les tuyères θ des machines soufflantes qui amènent l'air dans le fourneau;

4°. Enfin le *creuset* c, capacité située au-dessous des tuyères, qui reçoit le laitier et la fonte provenant de la réduction des minerais.

C'est par le *guculard* G, ouverture pratiquée à la partie supérieure de la cave, qu'on introduit le mélange des minerais, du fondant et du combustible, et c'est par la base de l'ouvrage qu'afflue constamment l'air nécessaire à la combustion. Le charbon joue dans cette opération un triple rôle : une première portion développe la chaleur nécessaire à l'action chimique et à la fusion

des corps qui doivent se liquéfier ; une seconde portion, en passant à l'état d'oxyde de carbone, constitue l'agent réducteur qui sert à

Fig. 188.



ramener le fer à l'état métallique; enfin, la troisième, en s'unissant au métal réduit, le change en fonte fusible:

Il résulte de là que, dans un haut fourneau en activité, il y a constamment deux colonnes en mouvement : l'une ascendante, gazeuse, formée à son entrée d'air atmosphérique et de vapeur d'eau, et, à sa sortie, d'azote, de toutes les matières qui se sont dégagées du minerai, du fondant et du combustible, enfin de tous

les produits de la combustion; l'autre descendante, formée de matières solides à son origine, l'est en définitive de matières liquides qui se séparent en laitier et en fonte.

§ 743. Je commencerai par vous indiquer les moyens employés par M. Ébelmen, pour déterminer la composition chimique de la colonne ascendante prise en différents points de sa hauteur.

Je vous ferai voir, ensuite comment on peut, au moyen des faits observés par ce chimiste, établir d'une manière simple et nette la théorie des hauts fourneaux.

On éprouve de grandes difficultés pour puiser avec certitude des gaz dans certaines parties du fourneau que parcourt la colonne ascendante; on y parvient néanmoins en laissant plonger dans chacune de ces parties, pendant un temps suffisant, un tube aspirateur dont la matière doit être choisie d'après la température qu'elle doit supporter. Ainsi au gueulard, dans la cuve, aux étalages même, on peut puiser les gaz au moyen d'un tuyau de fonte; tandis qu'à la partie inférieure de l'ouvrage, près des tuyères, il faut employer un tube de porcelaine luté, préservé de l'action immédiate du feu par une double enveloppe de fer et de terre réfractaire, et encore est-on obligé, dans ce cas, de ne donner qu'une partie du vent.

Dans les expériences de M. Ébelmen, le tube aspirateur se trouvait toujours en communication avec un tube rempli de ponce imprégnée d'acide sulfurique, qui faisait ainsi connaître le poids de la vapeur d'eau contenue dans les gaz.

Le gaz desséché arrivait dans un gazomètre à mercure d'une capacité de 1600 centimètres-cubes environ, ou dans un récipient rempli d'eau recouverte d'une couche d'huile pour préserver le gaz de tout contact avec l'eau. Le gaz desséché arrivait dans un appareil de Liebig, y cédait son acide carbonique et passait ensuite sur de l'oxyde de cuivre porté au rouge; le carbone et l'hydrogène donnaient alors naissance à de l'acide carbonique et à de l'eau qui pouvaient être recueillis et pesés. L'azote était dosé directement.

§ 744. M. Ébelmen a pu s'assurer que le gaz des hauts fourneaux contient, dans son plus grand état de complexité, de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène libre et de l'azote; et que, dans le cas où l'on ajoute au char-

bon du bois en nature, on y rencontre en outre de l'acide acétique et des carbures d'hydrogène.

Nous allons consigner dans le tableau suivant la composition moyenne des gaz extraits à diverses hauteurs d'un haut fourneau roulant au coke.

Composition des gaz extraits d'un fourneau au coke.

	VOISINAGE de la tuyère.	A 0 ^m 67 au-dessus de la tuyère.	AU VENTÉE.	A LA MOITIÉ de la cuve.	AU GUEULARD.
Acide carbonique.	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Oxyde de carbone.	16,53	36,16	34,01	35,72	28,37
Hydrogène.....	0,26	0,99	1,45	1,48	2,01
Azote.....	75,10	62,70	64,47	62,73	62,47
TOTAUX.....	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

L'inspection de ces chiffres va nous permettre de nous rendre un compte exact de la marche de l'air dans le haut fourneau et des phénomènes chimiques qui s'y accomplissent.

L'air arrivant par la tuyère brûle du charbon et forme de l'acide carbonique en développant une quantité de chaleur considérable. Cet acide carbonique rencontrant, à mesure qu'il s'élève dans l'ouvrage et dans les étalages, du charbon incandescent, se transforme en oxyde de carbone, en même temps que par le fait de cette transformation il se produit une notable absorption de chaleur. L'oxyde de carbone rencontrant à la partie supérieure des étalages et dans la cuve de l'oxyde de fer suffisamment échauffé, le réduit en repassant à l'état d'acide carbonique. Nous trouvons donc ce gaz aux deux extrémités de l'appareil : en bas, il résulte de la combustion directe du charbon aux dépens de l'oxygène de l'air ; en haut, de la combustion de l'oxyde de carbone aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de fer.

Si nous suivons maintenant la colonne descendante, nous voyons qu'à la partie supérieure le minerai commence par se dessécher, se déshydrater, mais sans éprouver d'altération ; dès qu'il a atteint

une température suffisante dans la partie inférieure de la cuve, l'oxyde de carbone le réduit, repassant à l'état d'acide carbonique qui s'ajoute à celui que dégage la castine. Dans cette partie de l'appareil le minerai perd en moyenne, d'après les recherches d'Ébelmen, les $\frac{24}{33}$ de son oxygène par la réaction de l'oxyde de carbone, et les $\frac{6}{33}$ restant depuis les étalages jusqu'à la tuyère par l'action directe du carbone. Dans les étalages la chaux commence à réagir sur la gangue, en même temps que le fer réduit se transforme en fonte en s'unissant avec du carbone et de petites quantités de silicium. Cette fonte, mêlée aux silicates, arrive dans l'ouvrage, où règne la température la plus élevée; c'est dans la zone où se produit l'acide carbonique que la fusion complète s'opère; les matières, en arrivant dans le creuset, se séparent suivant leurs densités respectives, la fonte gagnant le fond, tandis que le laitier surnage et finit par déborder, s'écoulant du fourneau, à mesure qu'il s'emplit, par *la dame C*, pierre réfractaire taillée en prisme, qui se trouve au-dessous et un peu en avant de la paroi de l'ouvrage qui porte le nom de *tympe T*.

Nous avons dit tout à l'heure qu'une portion de l'oxyde de fer des minerais échappait à la réduction par l'oxyde de carbone dans la cuve, et qu'elle était réduite dans les étalages par le charbon en nature.

Cela tient à ce que les charges ne descendent pas dans le fourneau d'une manière parfaitement régulière, qu'il se manifeste, comme on dit, des chutes de mines; et que par conséquent une portion du minerai arrive dans les étalages avant d'avoir eu le contact de l'oxyde de carbone. Cet oxyde de fer s'unit alors avec la silice, et sous cette forme il exige pour sa réduction une température considérable et l'intervention du charbon. Ce fait se trouve mis en évidence par la présence d'une certaine quantité d'oxyde de carbone qui se produit dans le voisinage des tuyères, et dont la présence dans cette partie de l'appareil ne saurait trouver d'autre explication que dans l'action du charbon sur le laitier.

§ 743. Un fait des plus remarquables qui se produit dans ces réactions, c'est l'abaissement brusque de température qui se manifeste dans l'appareil par suite de la conversion de l'acide carbonique en oxyde de carbone.

D'après Ébelmen, l'espace où se développe ce maximum de cha-

leur est très-petit, et cela à cause de la rapidité de la conversion de l'acide carbonique en oxyde de carbone. Il en résulte un refroidissement brusque et considérable dont nous allons facilement nous rendre compte.

En effet, d'après Dulong,

- 1 litre de vapeur de carbone donne en brûlant 2 litres CO^2 et dégage..... 7858 unités de chaleur.
- 2 litres d'oxyde de carbone donnent également en brûlant 2 litres CO^2 et dégent..... 6260 unités de chaleur.

En se transformant en oxyde de carbone,

- 1 litre de vapeur de carbone n'a donc produit que..... 1598 unités de chaleur, soit $\frac{1}{5}$ environ de la chaleur totale.

Recherchons maintenant quelles seront les températures de combustion de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, la combustion du charbon s'opérant dans l'air.

Or, la température de combustion d'un composé binaire étant l'élévation de température qu'aurait produit le composé formé si toute la chaleur dégagée dans la combinaison des deux éléments était employée à élever sa température, elle sera par conséquent égale à la quantité de chaleur dégagée (mesurée au moyen du calorimètre), divisée par le produit de la chaleur spécifique et de la masse de ce composé.

Or on a :

Chaleur spécifique de l'acide carbonique...	0,221
Chaleur spécifique de l'oxyde de carbone. .	0,288
Chaleur spécifique de l'azote.....	0,275
ET	
1 litre d'oxygène pèse.....	1,436
1 litre d'azote pèse.....	1,263
1 litre de vapeur de carbone pèse.....	1,077
1 litre d'acide carbonique pèse.....	1,975
1 litre d'oxyde de carbone pèse.....	1,257

Ceci posé, on obtient par la formation de l'acide carbonique au moyen de l'air :

1 litre de vapeur de carbone pesant.....	1,077
--	-------

consomme	{ 2 litres d'oxygène 7 ^{lit} , 615 d'azote }	qui pèsent.....	12,490
			13,567

Les produits de la combustion sont :

Quantité de chaleur que prend le gaz
en s'échauffant de 1°.

Acide carbonique...	3,950	0,873
---------------------	-------	-------

Azote.....	9,617	2,645
------------	-------	-------

13,567 3,518

La température de combustion sera par conséquent

$$\frac{7858}{3.518} = 2232^{\circ}$$

Si avec la même quantité d'air il ne se forme que de l'oxyde de carbone, on aura

2 litres de vapeur de carbone pesant. 2,154

9 ^{me} , 615 d'air pesant.	12,490
---	--------

14,645

qui produiront :

Quantité de chaleur que prend
le gaz en s'échauffant de 1°.

4 litres d'oxyde de carbone pesant.	5,027 ^{gr}	1,448
-------------------------------------	---------------------	-------

7 ^{lit} , 615 d'azote pesant.....	9,617	2,645
--	-------	-------

$$14,644 \div 4,093$$

La température de combustion sera dans ce cas $\frac{3196}{4,093} = 780^{\circ}$.

On voit donc que la température s'abaissera de 2232 à 780 degrés par la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone dans le courant d'air qui traverse le fourneau. La combustion de la moitié du charbon vis-à-vis de la tuyère produit donc une température énorme; tandis que la combustion de l'autre moitié détermine une absorption considérable de chaleur latente, et un abaissement correspondant dans la température du foyer.

Dans les hauts fourneaux alimentés par le coke, la partie de l'appareil où s'opère la transformation complète de l'oxygène en

oxyde de carbone paraît plus éloignée de la tuyère que dans les fourneaux au charbon de bois. Les ouvrages de ces derniers sont aussi généralement moins élevés que ceux des fourneaux à coke. La plus importante cause de refroidissement des gaz est donc la formation de l'oxyde de carbone. L'expulsion de l'acide carbonique et de l'eau des minerais qui s'opère à des hauteurs différentes de la cuve produit également une absorption considérable de chaleur latente, encore indéterminée quant à présent.

§ 746. Nous avons vu plus haut que la majeure partie de l'oxyde de fer était réduite dans la cuve sans dépense de charbon, tandis que l'autre portion donnait lieu à une consommation plus ou moins grande de ce combustible. Les recherches de Dulong vont encore nous servir à expliquer ces résultats.

En effet, ce physicien a démontré que dans la combustion du fer par l'oxygène 1 litre de ce gaz produisait 6216 unités de chaleur. L'oxyde de fer en perdant son oxygène absorbera nécessairement toute la chaleur produite dans la combinaison. Il y aura donc 6216 unités de chaleur rendues latentes.

Si l'on admet maintenant que la réduction s'opère par la transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique, ce qui a lieu sur toute la hauteur de la cuve, on trouve que 2 litres d'oxyde de carbone en se combinant avec 1 litre d'oxygène produisent 6260 unité de chaleur, nombre sensiblement égal au précédent. On peut donc admettre, d'après cela, que la réduction de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone a lieu sans effet calorifique sensible.

Il n'en est plus de même si la réduction s'opère au moyen du charbon avec formation d'oxyde de carbone. Dans ce cas, 1 litre d'oxygène ne dégage, pour transformer 1 litre de vapeur de carbone en 2 litres d'oxyde de carbone, que 1598 unités de chaleur, d'où l'on conclura nécessairement qu'il y a 4618 unités de chaleur rendues latentes par la réduction de l'oxyde de fer en fer métallique. Il se brûle, en outre, en même temps, 1 litre de vapeur de carbone. Il y a donc, dans ce cas, double consommation de charbon : la première nécessaire pour restituer au fourneau les 4618 unités de chaleur rendues latentes ; la seconde employée à la formation de 2 litres d'oxyde de carbone.

Parmi les minerais de fer, les uns, comme les hydroxydes en grains à gangue argileuse ou calcaire, sont entièrement réductibles

par l'oxyde de carbone; les autres, comme les peroxydes anhydres et les silicates, exigent une température très-élevée; de plus, leur réduction est accompagnée de la formation d'oxyde de carbone. Ces derniers consommeront donc une proportion plus considérable de charbon.

§ 747. Les dimensions des hauts fourneaux varient suivant qu'ils sont alimentés par du charbon de bois ou par du coke. Dans le premier cas, on leur donne environ 10 mètres de hauteur depuis le fond du creuset jusqu'au gueulard; ils n'ont en général que deux tuyères. Dans le second, cette hauteur s'élève jusqu'à 15 ou 18 mètres; ils reçoivent en outre (*fig. 191, Pl. VII*) le vent de trois tuyères.

Lorsqu'on fait usage de charbon de bois, on cherche à produire les laitiers les plus fusibles; les dosages du fondant et du minerai sont faits alors de telle sorte, que l'oxygène des bases réunies soit à l'oxygène de la silice :: 2 : 3. Vient-on à remplacer le charbon de bois par du coke, il faut, alors même qu'on opère avec des minerais identiques, forcer la proportion de castine, bien qu'en agissant de la sorte on diminue notablement la fusibilité des laitiers. Cela tient à ce que le coke étant presque toujours pyriteux, il se produirait du sulfure de fer qui, passant dans la fonte, en altérerait la qualité. Or, dans le cas où l'on emploie un excès de chaux, le soufre se transforme tout entier en sulfure de calcium qui jouit de la propriété de se dissoudre dans le laitier, de sorte qu'on n'a plus à craindre alors que la fonte soit sulfurée. Mais ce laitier perdant de sa fusibilité d'une manière très-notable, il devient nécessaire de développer une plus grande quantité de chaleur dans ces appareils. Comme à cette température élevée le fer décompose la silice en présence du charbon, il en résulte nécessairement que les fontes au coke sont plus riches en silicium que les fontes au charbon de bois.

Quoi qu'il en soit, lorsqu'il s'est accumulé dans le creuset une quantité convenable de fonte, on débouche avec un ringard le *trou de coulée* qu'on avait maintenu fermé pendant l'opération à l'aide d'un tampon d'argile; le métal fondu s'écoule et vient se rendre dans des cavités creusées dans le sable; il prend alors la forme de demi-cylindres ou de prismes auxquels on donne les noms de *gueuses* ou *gueusettes*, suivant leurs dimensions.

DES FONTES.

§ 748. La fonte que l'on obtient dans les hauts fourneaux n'est pas toujours identique avec elle-même; on peut la ramener à deux types, la fonte grise et la fonte blanche.

La fonte grise possède une couleur qui varie du gris noir au gris clair; elle est douce, se laisse limer et marteler sans se rompre sous les chocs.

La fonte blanche possède un éclat métallique et quelquefois une couleur argentine; contrairement à la précédente, elle est dure, se laisse difficilement attaquer à la lime, et se brise facilement sous le choc.

On distingue encore la fonte truitée, mais celle-ci n'est qu'un mélange de fonte blanche et de fonte grise, participant des propriétés de l'une et de l'autre.

La fonte grise, à cause de ses propriétés, est employée à la fabrication de tous les objets qui peuvent être exposés à des chocs. Ceux-ci s'obtiennent au moyen d'une opération qu'on appelle *moulage*. Les moulages sont de première ou de seconde fusion; dans le premier cas, on reçoit la fonte au sortir des hauts fourneaux dans des moules en sable: c'est ainsi que l'on moule les grands objets, comme les tuyaux qui servent à faire les conduites d'eaux, etc. Quand on veut faire, au contraire, de petits objets qui, par conséquent, doivent avoir un fini plus grand, on refond la matière soit dans de petits fourneaux à cuve auxquels on donne le nom de *cubilots*, soit dans des fourneaux à réverbère. Dans ce cas, ou bien on fait rendre la fonte directement dans les moules, ou bien on la puise dans des poches de fer, et on la coule dans des moules convenablement préparés. On donne à ce dernier procédé le nom de *moulage à la cuiller*.

Toutes les fontes ne se prêtent pas au moulage en seconde fusion; il est nécessaire qu'elles soient riches en carbone, sans quoi celles-ci perdraient trop de leur fluidité par un affinage partiel.

La fonte blanche sert à faire du fer doux en barres. La meilleure pour cet usage, mais aussi la plus rare, c'est la fonte blanche cristallisée. Elle est extrêmement dure et se présente sous l'aspect de lames miroitantes, elle sert surtout à faire l'acier. La fonte blanche ordinaire est à petits grains. Elle contient souvent

du manganèse, et 2 à 5 pour 100 de carbone. Quand un fourneau donne des fontes grises, on peut souvent lui faire produire de la fonte blanche, en augmentant beaucoup la quantité de minerai; on dit alors qu'on l'obtient par surcharge de minerai. On peut encore transformer la fonte grise en fonte blanche en la refroidissant rapidement. Pour cela, au moment où l'on vient de couler la gueuse, on jette de l'eau dessus, la fonte se refroidit très-rapidement et devient blanche. Ce changement peut nous rendre compte de la différence qui existe entre ces deux fontes.

En effet, quand on examine à la loupe la cassure de la fonte grise, on reconnaît bientôt que sa couleur est due à une multitude de paillettes noires disséminées dans toute la masse, et qui ne sont autre chose que du graphite; la fonte blanche, au contraire, présente partout une couleur uniforme, de sorte que l'on peut dire que, dans la fonte grise, une partie du carbone n'est que mécaniquement interposée, tandis que dans la fonte blanche tout le carbone se trouve soit en dissolution, soit à l'état de combinaison. Rien de plus simple maintenant que de nous rendre compte de la formation des fontes blanches ou grises dans les circonstances que nous venons d'indiquer. L'affinité du fer pour le carbone augmente beaucoup avec la température, de sorte que plus elle est élevée, plus il peut dissoudre de carbone. Quand le refroidissement est lent, le fer retient seulement la quantité de carbone qu'il peut prendre à cette température, en sorte qu'il en abandonne une partie; mais comme l'action est lente, il l'abandonne en paillettes cristallines. Au contraire, pour la fonte blanche, le refroidissement étant subit, le carbone ne peut se séparer, et reste tout entier à l'état de dissolution. Dans les hauts fourneaux, on voit ces phénomènes s'effectuer à chaque instant. Comme il est impossible d'avoir constamment une température égale, l'affinité du fer pour le carbone varie à chaque instant, de sorte qu'il se dépose souvent dans les crevasses du fourneau des feuillets de graphite cristallisés qui acquièrent même quelquefois des dimensions considérables.

Nous avons dit précédemment qu'on pouvait obtenir à volonté de la fonte blanche ou de la fonte grise, suivant qu'on l'abandonnait à un refroidissement brusque ou gradué, de telle sorte, que le passage de l'une de ces variétés à l'autre se rattacherait à des

conditions de trempe et de détrempe. Toutefois, lorsque les fontes renferment du soufre, du phosphore et du manganèse, elles restent souvent blanches, même après un refroidissement très-lent. Il n'y a donc que les fontes pures qui présentent ces transformations d'une manière certaine.

§ 749. La température la plus basse donne la fonte la plus riche en charbon, et la plus pauvre en silicium et en métaux terreux. La température la plus élevée donne, au contraire, des fontes très-siliceuses et moins riches en charbon.

On se rend facilement compte de ces variations, car la réduction du fer qui s'opère en présence du charbon donne d'abord naissance à du carbure de fer. Celui-ci réagit à son tour sur la silice et les oxydes terreux qui font partie du laitier à mesure que la température s'élève. Il en résulte de l'oxyde de carbone qui se dégage, tandis que le silicium et les métaux réduits entrent en combinaison avec la fonte non attaquée, et en modifient la composition.

Un laitier très-fusible ne permet pas de produire autre chose que de la fonte blanche, ce qui se conçoit facilement, car, en raison de sa fusibilité même, la matière ne peut séjourner assez longtemps dans la partie la plus chaude du fourneau pour que la production de la fonte grise ait lieu.

Les fontes présentent des qualités différentes, suivant qu'elles ont été obtenues au charbon de bois.

Les premières portent le nom de *fontes au charbon de bois*; on désigne les secondes sous le nom de *fontes au coke*.

Le charbon de bois ne contenant, comme matière étrangère, que de la potasse, corps sans action sur le fer, toutes les fontes qui proviennent de l'emploi de ce réactif puisent leur qualité dans le minerai. Si le minerai est pur, la fonte qui en résulte est un alliage pur de carbone et de fer; si, au contraire, le minerai contient des corps étrangers susceptibles de s'allier au fer pendant la réaction, la fonte qui en résulte présente les particularités inhérentes à ces corps.

Quand le réactif employé est du coke, c'est-à-dire du carbone mélangé de terres diverses et de pyrite, la fonte, bien que le minerai soit de bonne qualité, est un alliage multiple dont les propriétés diffèrent essentiellement de l'alliage pur.

De quelque part que viennent les corps étrangers qui modifient les propriétés de la fonte, le nombre de ces derniers est généralement assez restreint et limité le plus souvent aux corps suivants, savoir :

Silicium,
Phosphore,
Soufre,
Cuivre,
Arsenic.

Toutes les fontes contiennent du silicium, par cette raison que, quand le minerai n'en contient que peu ou point, on en ajoute, à l'état de silice, pour faciliter la fusion des laitiers dans le haut fourneau.

Le *silicium* ne nuit pas à la qualité de la fonte lorsqu'il n'y entre qu'en minime proportion, et, si cette dernière est destinée à la fabrication du fer, sa présence n'a d'importance qu'au point de vue du déchet résultant de son départ, pendant l'affinage, à l'état de silice.

Quand une fonte, comme celle de *Danemora* (Suède), ne contient comme matière étrangère qu'une petite proportion de silicium, prise *blanche*, elle est lamelleuse; compacte et très-dure; *grise*, elle ne se casse pas, elle se déchire sous l'action du mouton. Aussi est-ce de cette qualité qu'il faut partir pour apprécier toutes les autres.

Quand la proportion de silicium augmente, la ténacité de la fonte diminue, comme cela résulte, en général, de la présence d'une troisième substance dans les alliages de fer et de carbone. Néanmoins on peut dire que, si, pour la fabrication du fer, on n'avait jamais à redouter dans la fonte que la présence du silicium, on ignorerait ce que c'est que du mauvais fer.

Le *phosphore*, en petite quantité dans la fonte, la rend plus fusible et ralentit sa solidification brusque; cela explique pourquoi les fontes de Champagne, qui sont toutes un peu phosphoreuses, s'emploient avec tant de succès à la fabrication de divers ustensiles employés dans les usages domestiques. Mais si, d'une part, le phosphore communique à la fonte la propriété précieuse de tenir plus longtemps son calorique latent de solidification, d'autre

part il la rend plus cassante et impropre à la confection d'objets qui exigent une grande ténacité.

Le *soufre*, lorsqu'il existe en petite quantité dans la fonte, la rend également plus fusible, mais, contrairement au phosphore, accélère la solidification par refroidissement lent. Aussi les fontes qui contiennent du soufre trempent-elles même dans les moules en sable, ce qui semble indiquer, d'une manière incontestable, que la présence des composants étrangers dans la fonte influe exclusivement sur le carbone. En effet, une fonte contenant du phosphore étant liquéfiée et refroidie brusquement, son carbone, qui, sans ce corps, s'empresserait d'émettre à l'état sensible tout son calorique latent de cristallisation, se contente de passer à l'état mou, si toutefois la trempe n'est pas trop énergique; d'un autre côté, une fonte contenant du soufre étant liquéfiée et refroidie lentement, son carbone, qui d'ordinaire se trouve dans l'impossibilité de cristalliser, parce qu'il ne peut émettre instantanément à l'état sensible une proportion suffisante de calorique latent, cristallise néanmoins et donne de la fonte blanche.

Sans chercher à approfondir ce mystère, qui nous mènerait à des considérations trop abstraites pour le sujet que nous nous proposons de traiter ici, nous dirons seulement que l'action du phosphore sur le carbone, au moment de la solidification, se manifeste par un affaiblissement du pouvoir rayonnant, tandis que l'action du soufre sur le carbone, au moment de la solidification, se manifeste par une exaltation de cette faculté.

Le *cuivre*, en petite quantité dans la fonte, ne lui est nuisible qu'autant qu'elle est destinée à la fabrication du fer. Quand la fonte ne doit être employée que pour moulages, et pour 100 de cuivre lui communique une dureté plus grande, qui la rend propre à résister à l'action des acides et à l'usure des frottements.

La Savoie est riche en minerais généralement purs, mais souillés çà et là de pyrite cuivreuse. Les fontes, aciers et fers qui résultent de l'emploi des plus purs d'entre ces minerais sont d'excellente qualité; néanmoins, si la présence de 0,004 de soufre et 0,004 de cuivre est sans action sur la qualité de la fonte, elle se manifeste d'une manière évidente sur les aciers et fers laminés plats et passés au polisseur, par des gerces, qu'on ne peut mieux com-

parer qu'au tressaillement de la couverte des faïences, qui ont lieu sur les côtés arrondis des barres spathées.

L'*arsenic*, en petite quantité dans la fonte, y joue à peu près le même rôle que le cuivre; sans lui nuire considérablement, il la rend impropre à la fabrication du fer ou de l'acier. La présence de l'arsenic dans la fonte se manifeste toujours, quand on la chauffe au rouge, par le dégagement de l'odeur alliée caractéristique de ce corps.

Considérées comme matières premières pour la fonderie de moulage, les fontes doivent satisfaire à plusieurs conditions qui dépendent de l'usage auquel sont destinés les objets qu'elles servent à confectionner.

En général, les fontes de moulage doivent être assez fusibles et ne pas se figer trop promptement quand on les verse dans les moules. A cet effet, il convient de les choisir riches en carbone et très-peu chargées de soufre.

Quand les pièces en fonte moulée sont destinées à subir des chocs, comme les plaques tournantes de chemin de fer, les coussinets de rails, les engrenages, les manchons et arbres de laminoirs, etc., la ténacité est de rigueur. Or, comme nous l'avons déjà dit, la ténacité ne se rencontre, dans les fontes grises, que lorsque ses principes constituants sont presque exclusivement le fer et le carbone, ce qui n'a lieu que pour les fontes au charbon de bois provenant de minerais très-purs. Cependant il existe plusieurs usines travaillant au coke qui donnent des fontes grises tenaces et presque pures, tant en raison de la pureté de ce combustible que par l'abondance et l'énergie du vent employé au soufflage.

Ainsi les fontes anglaises de *Beaufort*, *Blenarvon*, *Lhomoor* constituent, dans le nord de la France, la majeure partie des fontes de moulage employées à la confection des pièces qui exigent une grande résistance : nous disons la majeure partie, parce que ces fontes sont, à dessein, très-riches en carbone pour pouvoir subir plusieurs fusions au cubilot, et possèdent plus de ténacité, fondues en mélange avec des bocages de même nature, que fondues pures.

La fonte de *Maubeuge*, en France, convient parfaitement, seule, pour la confection des coussinets de chemins de fer et les plaques tournantes.

La fonte de *Couillet*, en Belgique, convient également, seule, pour les mêmes usages.

Certes, toutes ces fontes au coke, les anglaises comprises, ne valent pas les fontes au bois de *Franche-Comté*, d'*Allevard* et de *Corse*, mais elles suffisent dans un grand nombre d'applications et permettent ainsi d'employer une partie des autres à la fabrication des fers supérieurs et de l'acier.

Quand les pièces en fonte moulée sont destinées à subir l'action prolongée du feu à une température qui se rapproche de celle de leur liquéfaction, comme les cornues à gaz et les boîtes à recuire les tôles en vase clos, la richesse en carbone est la qualité qui doit, avant toute autre, être recherchée.

En effet, par la richesse en carbone elles blanchissent difficilement, ce qui est essentiel, parce que la trempe partielle est une cause de rupture dans les refroidissements; en outre, elles résistent plus longtemps au feu que toutes les autres, quelle que soit leur composition. Il en est des fontes comme des aciers et des fers. Tant que le fer tient en dissolution du carbone, le feu est sans action sur lui, non pas que l'oxygène ne l'attaque pas superficiellement comme quand il est pur, mais parce que, au fur et à mesure que l'oxygène se dissout dans le métal, il rencontre le carbone avec lequel il se combine et se dégage à l'état d'oxyde de carbone.

Si les fontes destinées à subir l'action prolongée du feu doivent être riches en carbone, elles doivent également être dépourvues de soufre, car, à un moment donné, la force cristallisante du soufre peut l'emporter sur la tendance qu'a le carbone en excès d'affecter l'état mou. Mais ces fontes peuvent, sans inconvénient, contenir du phosphore et du silicium, seulement en quantité assez petite pour que la présence de trois composants au moins dans l'alliage ne se manifeste pas par des retraits trop considérables qui occasionnent des cavités intérieures nuisibles.

On voit, par ce que nous venons de dire, pourquoi certaines fontes grises de Champagne, coulées en fourneaux de cuisine très-minces, se comportent parfaitement pendant le service de ces fourneaux, malgré la température rouge à laquelle elles sont presque constamment soumises; on voit également pourquoi certaines autres fontes de la même localité, provenant de hauts fourneaux

dans lesquels la réduction des minerais s'effectue au moyen de mélanges de charbon de bois et de *coke*, converties en calorifères et fourneaux de cuisine, cassent au bout de quelques mois, souvent au bout de quelques jours de service, et jettent le discrédit sur ces produits intéressants à plus d'un titre.

Quand les fontes sont destinées à subir le travail de l'ajustage, elles ne sauraient être trop dociles, c'est-à-dire trop pures; mais il importe qu'elles ne soient pas trop carburées, parce qu'elles seraient trop friables; aussi les mélanges de fontes très-carburées et aussi pures que possible avec bocages de même nature conviennent particulièrement dans ce cas.

Quand les fontes sont destinées à la confection des pièces de frottement, comme tourillons, ou cylindres de laminoirs, il faudrait qu'elles possédassent à la fois la ténacité de la fonte grise et la dureté de la fonte blanche. On communique bien ces deux propriétés aux cylindres de laminoirs, en les coulant en coquille froide, mais ce n'est que dans quelques cas particuliers; quant aux tourillons, il faudrait qu'ils fussent bien gros pour qu'un pareil moyen pût leur être appliqué. Pour satisfaire à la condition de ténacité, on a recours à l'emploi des mêmes fontes que pour les pièces exposées au choc; quant au poli de la surface, qui ne peut s'obtenir que par un grain fin et homogène, on l'obtient en ne laissant pas refroidir lentement les pièces dès que la fonte est coulée. A cet effet, on emploie avec succès, pour les cylindres de *petit mill*, le coulage en coquille chaude. La trempe en coquille chaude d'une fonte suffisamment carburée n'est pas assez énergique pour favoriser la cristallisation du carbone et n'est pas assez douce pour favoriser la cristallisation du fer; il en résulte que la fonte grise qui en provient est un mélange superficiel et presque atomique d'acier mou et de graphite.

Quand la fonte est destinée à la confection de supports verticaux sans ajustage, tels que colonnes, ou de supports horizontaux sans ajustage, tels que poutres et planchers, les qualités que nous avons relatées ci-dessus ne sont pas de rigueur, et bien des fontes au coke non retraitantes conviennent pour ces pièces; il suffit alors d'éprouver préalablement ces fontes, tant sous le rapport de leur résistance à l'écrasement que sous celui de leur résistance à la flexion. Mais, en général, il sera toujours bien difficile d'utiliser,

au moulage, des fontes contenant des proportions notables de soufre, tant à cause de la tendance qu'elles ont à blanchir mal à propos que par les cavités que cette tendance occasionne toujours à leur intérieur.

La transformation de l'oxyde de fer des minerais en carbure de fer ou fonte étant comprise et les propriétés principales des fontes vous étant connues, nous allons passer en revue les méthodes au moyen desquelles on peut opérer la conversion de cette fonte en fer ductile.

TRANSFORMATION DE LA FONTE EN FER DOUX.

§ 750. Cette opération s'exécute par deux procédés, que l'on nomme *affinage au petit foyer* et *affinage au four à réverbère*.

L'affinage au petit foyer donne un fer très-doux et par conséquent de très-bonne qualité, mais qui revient très-cher à cause de la main-d'œuvre. Cet affinage se fait dans un foyer qui ne diffère pas sensiblement de la forge catalane. On remplit la cavité de combustible et l'on donne peu à peu tout le vent du soufflet. Lorsque le feu est en pleine activité, on fait pénétrer au milieu du charbon incandescent et au-dessus de l'ouverture de la tuyère, une gueuse de fonte qu'on monte sur des rouleaux afin de pouvoir la manœuvrer plus commodément. La fonte, ainsi que nous l'avons dit plus haut, est uniquement composée de fer et de carbone quand on l'a obtenue au charbon de bois, et de fer, carbone et silicium lorsqu'on a fait usage de coke. Lorsque la gueuse est au milieu du foyer, elle ne tarde pas à fondre et tombe en gouttelettes sous le vent de la tuyère; alors le carbone et le silicium brûlent, ainsi qu'une partie du fer : il se forme de l'acide carbonique qui passe bientôt à l'état d'oxyde de carbone et de l'acide silicique qui s'unit à l'oxyde de fer formé, de sorte qu'il en résulte des silicates de fer. La composition de ces silicates est variable, mais elle tend en général vers la formule



Si l'on chauffe au contact de la fonte un silicate plus basique, une portion de l'oxyde est réduite par le carbone et le silicium de la fonte, et le silicate tend à revenir à la composition précédente. La fonte peut même réagir sur ce dernier silicate, mais

beaucoup plus difficilement, de sorte que les silicates qui tendent à se former se rapprochent de cette formule. C'est sur cette réaction fort simple qu'est basée la conversion de la fonte en fer ductile.

Le métal fondu tombe au fond du creuset; y prend de la consistance et s'épaissit de plus en plus en se décarburant, ce qui tient à ce que le fer est beaucoup moins fusible que la fonte. L'ouvrier agit avec un ringard cette masse pâteuse pour la réunir; on dit alors que le fer *prend nature*. Quand on juge que la proportion de métal en fusion est suffisante, on retire la gueuse, on augmente tout à la fois la chaleur et le vent, afin de rendre la matière plus fluide, puis, avec des ringards, des ouvriers soulèvent la loupe pour l'exposer au vent du soufflet; c'est ce qu'on nomme *avaler la loupe*. Enfin, quand le fer semble affiné convenablement, on porte la loupe sous un marteau mù par une machine hydraulique, on la comprime ainsi fortement dans tous les sens, après quoi on la divise en lopins qu'on fait chauffer de nouveau avant de les forger en barres.

Le fer qu'on obtient par cette méthode est de très-bonne qualité, mais il en résulte un déchet très-considérable. Ainsi, de 100 kilogrammes de fonte on ne retire en moyenne que 75 kilogrammes de fer ductile.

AFFINAGE DE LA FONTE PAR LE PROCÉDÉ ANGLAIS.

§ 751. On s'est proposé, en Angleterre, d'affiner la fonte par un procédé qui permet d'obtenir, dans le plus court espace de temps, la plus grande quantité de fer, et surtout de substituer, dans les procédés d'affinage, la houille au charbon de bois, perfectionnement indispensable dans un pays où le bois est rare et cher, tandis que la houille s'y rencontre en grande abondance. Mais ici se présente une difficulté; si l'on opère, en effet, comme dans les hauts fourneaux, c'est-à-dire en disposant le combustible et le minerai par lits alternatifs, le sulfure de fer, qu'on rencontre souvent dans les houilles, donnera naissance à la production du sulfure de fer qui, passant dans la fonte, nuira nécessairement à la qualité du fer. L'affinage par la méthode anglaise se divise en deux phases distinctes comme dans la méthode du petit foyer, dont la seconde a précisément pour objet de ramener le fer à l'état métallique en le

débarrassant des matières qui le rendent impur, sans qu'il ait le contact du charbon au moyen de la flamme seule.

La première opération s'appelle le *finage*, la seconde le *puddlage*.

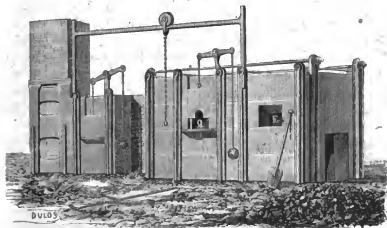
L'opération du *finage* a pour but de faire arriver la fonte liquéfiée par l'action de la chaleur dans un courant d'air. Les gouttelettes, se trouvant dans une atmosphère oxydante, perdent les matières que l'oxygène peut brûler, savoir le silicium et une partie du carbone. Comme les fontes qu'on traite ainsi sont généralement obtenues dans les hauts fourneaux au coke, elles renferment une assez forte proportion de ces matières. Les silicates qui prennent naissance dans cette opération se rassemblent en scories dont la pesanteur spécifique est moindre que celle de la fonte, et qui, par conséquent, nagent au-dessus du métal fondu. Quand le combustible est affaîssi, la fonte étant en pleine fusion, les tuyères donnent leur vent à la surface du bain métallique liquide, et projettent dehors une partie du laitier qui recouvre la surface. Ce dernier contient toujours une plus forte proportion d'oxyde métallique que celui des hauts fourneaux. Il renferme aussi des silicates qui proviennent du silicium qui était combiné avec le métal, et qui a été brûlé par le vent des soufflets. Lorsque l'opération est terminée, l'ouvrier fait écouler le métal dans une rigole, où il s'étend sous forme de nappe; il le refroidit alors brusquement par des affusions d'eau froide : on obtient de la sorte une fonte blanche très-cassante, moulée sous forme de plaques, à laquelle on donne le nom de *fine-métal*.

Par cette première opération, qu'on appelle le *finage*, on enlève à la fonte la majeure partie du silicium; pour la débarrasser de son carbone, on la soumet à une opération subséquente à laquelle on donne le nom de *puddlage*.

Le four à puddler est une sorte de fourneau à réverbère (*fig. 192*), dont la flamme est attirée du foyer par-dessus la sole où se fait le puddlage de la fonte jusqu'à la cheminée. Il se compose d'une grille (*fig. 193 et 194, Pl. VII*) ou foyer A où l'on met le combustible, une porte E permet à l'ouvrier de s'assurer si la combustion est assez active, d'apporter du combustible et de donner de l'air si l'on craint que la masse d'oxygène ne soit pas assez considérable dans le fourneau. Vient ensuite la sole B, dont le fond est en fonte et les doubles parois en pierres réfractaires. Il existe entre

la sole et la grille une sorte de pont P qui empêche que la flamme

Fig. 199.



ne soit immédiatement en contact avec la sole et la force de s'élever au-dessus. La couverture du fourneau G s'abaisse de la grille à la sole; elle est construite en briques réfractaires peu épaisses, parce que cette partie de l'appareil a souvent besoin de réparations qui exigent qu'on la démonte, aussi bien que la toiture en fonte qui recouvre cette paroi réfractaire. Au delà de la sole vient la cheminée C, qui en est séparée par un second pont P'. La cheminée porte à son sommet un registre qui sert à régler le tirage; la cheminée elle-même s'élève à 9 ou 10 mètres au-dessus du sol. On commence par remplir de combustible la grille dont le fond est formé de matières excessivement réfractaires, et, pour activer le tirage, on ouvre le registre. La sole en fonte est recouverte de sable fin S ou de scories rendues moins fusibles que les scories ordinaires, et que l'on emploie porphyrisées. Le fond de la sole est parfaitement uni; grâce à cette disposition, on le charge de fine-métal, et quand l'opération est commencée, on ferme le registre et on laisse le puddlage se faire dans le temps convenable. Pour s'assurer que l'opération marche bien, l'ouvrier peut ouvrir une petite ouverture qui donne sur la sole. Quand il a besoin de travailler dans l'intérieur, il y rentre par la porte Q.

Le métal étant ainsi disposé sur la sole, on le voit bientôt rou-

gir, puis blanchir sous l'action de la chaleur; il s'échappe de sa surface de petites flammes bleues provenant de l'oxyde de carbone. Le tirage est assez fort pour que la sole se trouve toujours dans une atmosphère oxydante et que la flamme non-seulement passe dans la cheminée, mais encore sorte par sa partie supérieure. C'est même à ce dernier signe qu'on reconnaît quelquefois si l'opération marche bien. Dès que le fine-métal a pris un état demi-pulvérulent, demi-pâteux, l'ouvrier commence à travailler la fonte, à la puddler, comme on dit. Il retourne la masse de manière que toutes ses parties arrivent successivement au contact de l'oxyde de fer, qui brûle par son oxygène le carbone qui rendait encore le métal impur. C'est à la couleur seulement que l'ouvrier reconnaît si la matière a été suffisamment brassée. Plus on prolongerait l'opération, plus le métal serait pur, mais aussi plus on en perdrait. Il faut donc arrêter le puddlage au moment où paraît la couleur du métal, moment qu'une grande habitude permet à l'ouvrier de saisir.

On roule alors avec un ringard une petite masse de métal, à laquelle s'agglutinent bientôt des parcelles métalliques moins considérables. Quand cette loupe a acquis une grosseur suffisante, on la retire et on la porte sous le martinet, où on la frappe jusqu'à ce qu'elle ait pris la forme parallépipédique. La petite quantité de scories qui restait dans la masse est alors exprimée par ces chocs réitérés. Quand le bloc de fer a été suffisamment battu, s'il est encore chaud, on le passe sous les cylindres préparateurs, puis sous les cylindres étireurs.

Dans le puddlage comme dans l'affinage au petit foyer, la conversion de la fonte en fer ductile s'effectue par l'action réciproque du carbure de fer et des silicates de fer très-basiques avec lesquels il est en contact.

DES FERS DU COMMERCE.

§ 752. Les fers du commerce renferment, sur 1000 parties, de 990 à 999 de fer pur. Quel que soit le mode de traitement que l'on emploie pour se procurer ces fers, qu'on les extraie directement des minerais, comme dans la méthode catalane, ou qu'on les retire de la fonte, on ne les obtient jamais à l'état liquide, mais seulement à

l'état de grenaille pâteuse baignant dans un bain de laitier liquide. Il en résulte qu'ils possèdent toujours deux genres d'impuretés, savoir :

L'impureté *chimique*, produite par les composants de l'alliage autres que le fer ;

L'impureté *mécanique*, produite par la paille d'oxyde intercalée.

Quand les fers sont nerveux, c'est-à-dire très-peu chargés de carbone en dissolution, la paille d'oxyde est extrêmement nuisible à leur ténacité en ce sens que, quelle que soit la température à laquelle on les chauffe, ils ne se soudent pas. Quand, au contraire, ils sont à grain, c'est-à-dire suffisamment chargés de carbone en dissolution, cet élément réagit sur l'oxyde intercalé à une haute température et le décompose en fer métallique et oxyde de carbone qui se manifeste par des soufflures ; mais les surfaces en contact sont décapées, et il suffit d'une passe au laminoir ou de quelques coups de marteau-pilon pour opérer le soudage.

En faisant suivre cette opération préparatoire d'une chaude suante avant d'achever l'étirage, on donne au carbone restant le temps de se répartir uniformément dans la masse, et l'on obtient du fer homogène.

Les fers à grain présentent donc sur les fers à nerf une supériorité notable en ce sens que, s'ils sont chargés d'une dose suffisante de carbone en dissolution, ils sont susceptibles d'acquérir une homogénéité comparable à celle de l'acier fondu. Nous verrons plus loin que ce n'est pas là leur seul avantage.

Mais, si les fers à grain doivent être préférés aux fers à nerf pour tous les usages où la ténacité et l'homogénéité de la composition sont nécessaires, c'est à la condition qu'ils ne contiennent, comme matière étrangère, que du carbone et des traces de silicium. Tout fer à grain qui contient du phosphore est un fer à facettes, cassant à froid ; tout ce que nous venons de dire ne peut donc s'appliquer qu'aux fers fabriqués avec des fontes ou des minerais de qualité supérieure.

Les fers du commerce se divisent en cinq catégories principales, que nous dénommerons ainsi, savoir :

- 1^{re} catégorie. — Fers forgés ;
 2^e catégorie. — Fers puddlés supérieurs ;
 3^e catégorie. — Fers puddlés métis ;
 4^e catégorie. — Fers puddlés ordinaires ;
 5^e catégorie. — Fers puddlés inférieurs.

La première catégorie comprend tous les fers doux ou forts, c'est-à-dire à nerf ou à grain, peu carburés ou très-carburés, provenant de fontes au bois supérieures, telles que celles de *Corse*, *Périgord*, *Allevard*, *Franche-Comté*, etc., affinées au charbon de bois.

La deuxième catégorie comprend les fers doux ou forts provenant des mêmes fontes puddlées.

La troisième catégorie comprend les fers doux ou forts provenant de fontes au bois légèrement phosphoreuses, telles que celles de *Champagne*, *Bretagne*, puddlées.

La quatrième catégorie comprend les fers nerveux provenant de fontes au coke puddlées.

La cinquième catégorie comprend les fers puddlés à facettes provenant de fontes au coke puddlées.

Les corps qui influent le plus généralement sur la qualité des fers sont :

Le carbone,
 Le silicium,
 Le phosphore,
 Le soufre,
 Le cuivre,
 L'étain,
 L'oxygène.

Le zinc s'allie facilement au fer, mais s'évapore complètement sous l'influence d'une température rouge-clair; le plomb s'allie pareillement à ce métal, mais difficilement, et s'évapore aussi sous l'influence de la température du blanc soudant.

Le carbone a, comme nous l'avons déjà dit, pour effet de raccourcir le nerf du fer, de le rendre grepu et crochu, s'il est peu abondant et si l'étirage qu'a subi la barre est faible; de le rendre fin et soyeux, s'il est abondant et si l'étirage qu'a subi la barre est fort. En outre, il rend le fer dur et plus tenace que quand il est pur.

Le silicium a principalement pour effet de raccourcir le nerf du

fer et de foncer un peu la couleur à froid; à chaud, il le rend tendre et soudable à basse température. Il serait impossible de lui assigner un autre rôle sans être en désaccord avec les faits.

Le *phosphore* rend les fers cassants à froid, mais encore faut-il que sa dose soit assez forte. Bien que toutes les fontes de Champagne contiennent du phosphore, il n'y a que les grises, c'est-à-dire celles qui en contiennent assez pour empêcher la trempe, qui donnent des fers cassants à froid; toutes les fontes blanches donnent des fers nerveux. Il ne convient pas, par exemple, de faire du fer à grain avec la fonte de Champagne; dès qu'on y laisse un peu trop de carbone, elle devient cassante et à facettes rectangulaires longues. Aussi ces fontes donnent-elles du meilleur fer, pour les usages à froid, quand on les puddle que quand on les affine au charbon de bois. L'affinage au charbon de bois décarburant moins que le puddlage, les fers qui en résultent sont toujours mauvais à froid.

Si le phosphore nuit à la qualité des fers à froid, en revanche il l'améliore à chaud d'une façon extraordinaire; aussi les fers provenant des fontes de Champagne sont exclusivement employés pour la fabrication du fer à maréchal. Comme le silicium, le phosphore rend le fer tendre à chaud et soudable à basse température.

Le *soufre* rend les fers rouverains, c'est-à-dire brisants à chaud dès qu'on veut les travailler. A froid, il raccourcit le nerf, comme tous les autres corps en dissolution dans le fer, en fonce la couleur et diminue son éclat métallique.

Le *cuivre*, jeté dans un bain de fonte en puddlage, rend le fer insoudable. Placé au centre d'une caisse à élément remplie de fer et charbon, il se dissout dans le fer comme le carbone et communique à la cassure de l'acier sa propre couleur, sans ôter au métal la faculté de se laisser forger, mais en lui faisant perdre celle de souder, quelque basse que soit la température maxima à laquelle on puisse chauffer, sans désagréger.

Le cuivre se rencontre rarement dans le fer sans le soufre, ces deux corps y étant apportés à l'état de pyrite cuivreuse renfermée dans le minerai. Comme nous l'avons dit à propos des fontes, la proportion de 0,004 soufre et 0,004 cuivre influe peu sur la qualité du produit, quand les composants étrangers sont seulement le carbone et le silicium.

L'étain exerce une action très-caractéristique sur le fer. Quand on puddle en vrac de la ferraille étamée superficiellement, elle soude difficilement, ce qui détermine un déchet considérable. Le cinglage et l'étirage de la boule donnent un fer cassant à froid comme du verre, par simple chute, se forgeant mal à chaud et très-difficilement soudable. La cassure froide est à peu près celle de l'acier trempé non recuit, c'est-à-dire un grain fin et blanc, mais mat. Ce fer est impropre à toute espèce d'usage.

L'oxygène constitue, après le carbone, l'agent qui joue le rôle le plus important dans la fabrication du fer; aussi nous étendrons-nous tout particulièrement sur les effets résultant de son contact avec le métal.

Quand l'oxygène rencontre le fer à une haute température, il convertit sa surface en oxyde magnétique; mais là ne se borne pas son action. De même que le carbone, le cuivre, le zinc, il pénètre cette éponge et s'y dissout; s'il y rencontre du carbone, comme dans la fonte grise et l'acier, il se combine avec ce corps et se dégage à l'état d'oxyde de carbone, jusqu'à ce qu'il n'y en ait plus.

Dès qu'il ne reste plus que du fer pur, l'oxygène s'y dissout et donne un métal qui, étiré en barre, se comporte exactement de la même manière que le fer allié d'étain, présentant une texture analogue, seulement un peu plus brillante, et possédant la même fragilité. Ce fer est celui que dans les arts on désigne sous le nom fort impropre de fer brûlé. Dans son *Manuel de la métallurgie du fer*, Kärsten dit qu'il n'a jamais rencontré de carbone dans les fers brûlés; on en comprend maintenant facilement la raison.

Pour bien se rendre compte des propriétés de ces fers et de la manière dont l'oxygène se dissout dans le métal sous l'influence de la température, il faut composer un paquet de 100 à 150 millimètres de côté, carré, avec des déchets de perles; ces déchets de perles sont des tôles fines de $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ de millimètre d'épaisseur, de qualité supérieure et percées d'une infinité de petits trous. Ce paquet, grâce au nombre infini de porosités qu'il renferme, est dans d'excellentes conditions pour favoriser l'action de l'oxygène sur le fer. Mis dans un four à souder, chauffé convenablement et passé au laminoir en rond de 20 à 25 millimètres, ce paquet donne un fer à grain fin, demi-mat, cassant avec la plus grande facilité, s'il

a été intégralement converti en fer brûlé. Ce même fer, cémenté pendant douze heures dans du charbon de bois, ou recuit pendant vingt-quatre heures en vase clos, change complètement de texture et devient fibreux, accusant le nerf long, gris-clair et éclatant des fers supérieurs dont il provient; de plus il est aussi bon à chaud que s'il n'avait pas subi cette métamorphose.

Ce qui se passe d'une manière complète sur du fer préparé tout exprès se présente partiellement sur tous les fers qui, dépourvus de carbone en dissolution, séjournent trop longtemps dans les fours, en contact avec l'oxygène à une haute température; il en est de même à l'égard des barreaux de grilles, et, en général, pour tous les fers et outils qui sont maintenus longtemps en contact avec l'oxygène à la chaleur rouge. Mais le recuit en vase clos fait disparaître cet accident comme par enchantement; il n'est donc à craindre qu'au point de vue de la dépense supplémentaire de fabrication qu'il occasionne.

Deux moyens peuvent être employés pour éviter le recuit en vase clos des fers fabriqués pour leur rendre la ténacité dont leur composition chimique est susceptible. Le premier est de ne fabriquer que du fer fort, c'est-à-dire du fer aussi carburé qu'il est possible. Le second, quand le nerf est de rigueur, est de n'employer que du charbon à longue flamme et un fort tirage pour le chauffage des paquets à souder. Dans ce dernier cas, en effet, la dissolution de l'oxygène dans le métal ne pouvant être neutralisée par le carbone, ce qui convient le mieux est de chauffer vite; aussi doit-on éviter de faire les paquets trop gros.

Les chauffeurs s'aperçoivent bien vite quand le chauffage n'est pas convenable. Si la combustion est active et la flamme suffisamment longue, le chauffage est *gras*; le fer se recouvre d'un vernis luisant d'oxyde magnétique liquide engendré par l'action directe de l'oxygène à haute température. Si, au contraire, la combustion est lente et la flamme courte, le chauffage est *sec*; la température est insuffisante pour que le contact de l'oxygène avec le fer produise une réaction vive, et alors il se forme à peine de l'oxyde magnétique, mais en revanche l'oxygène se dissout dans le métal.

Aussi remarque-t-on généralement que les bons charbons donnent plus de déchet aux fours à souder que les mauvais; en revanche, ils chauffent plus vite, font plus de besogne dans le même

temps, ne détériorent pas le fer et produisent, à flamme perdue, une quantité de vapeur qui compense largement l'augmentation du déchet.

De toutes les questions importantes dont on doit se préoccuper dans la fabrication du fer, celle du carbone est, sans contredit, la plus intéressante; non au point de vue de l'économie, elle n'est que secondaire, mais en raison de l'influence considérable que ce combustible exerce sur la qualité des fers, et notamment des fers nerveux, c'est-à-dire de l'immense majorité des fers fabriqués.

Voilà pourquoi, dans certains pays, on se sert exclusivement du four dormant au recuit de la tôle à rallonger. On désigne sous ce nom un four dont la sole tout entière est une grille recouverte d'une épaisseur de 20 centimètres de combustible sur lequel se pose la tôle à recuire. Dans d'autres pays, on emploie presque exclusivement le four à réverbère. Essaye-t-on maintenant de faire l'inverse, on obtient généralement de fort mauvais résultats. Cela provient uniquement de ce que les charbons sont de natures différentes; aux charbons maigres donnant peu de flamme il faut, comme pour le coke, le four dormant, c'est-à-dire le chauffage par contact dans une atmosphère d'oxyde de carbone; aux charbons à longue flamme il faut le chauffage par réverbération, sans quoi la fumée, refroidie trop vite, ne brûle pas et se dépose à l'état de suie sur les pièces à chauffer. Si donc on essaye de brûler du charbon maigre à courte flamme dans le four à réverbère, on chauffe sec et l'on obtient de la tôle brûlée pour laquelle le recuit en vase clos est indispensable. Si l'on chauffe, au contraire, le four dormant avec du charbon gras, il est nécessaire d'attendre qu'il soit converti en coke pour y introduire la tôle à chauffer.

Le recuit du fer à nerf en vase clos est donc, comme on le voit, nécessaire pour plusieurs articles de la fabrication du fer qui exigent une grande ténacité, tels que le fer-blanc brillant, par exemple. Les fers à grains n'ont pas besoin de cette opération, en tant que vase clos, mais ils exigent néanmoins le recuit; seulement l'opération, dans ce cas, s'effectue dans des fours à air libre.

L'opération du recuit n'a pas seulement pour but d'enlever au fer l'oxygène qu'il retient en dissolution, sans quoi celle-ci s'opérerait toujours en vase clos; elle a pareillement pour objet de

rendre au fer la ténacité qui lui a été enlevée par l'écrouissage, soit pendant son passage au laminoir, soit sous le marteau.

L'*écrouissage* des métaux est un fait mécanique ayant sur la qualité des fers des résultats physiques assez importants pour que nous croyions devoir lui consacrer quelques lignes.

Pour apprécier les effets de l'écrouissage sur la ténacité du fer, il faut bien se convaincre de ceci, savoir que :

Le calorique *sensible* est un fluide moléculaire, élastique, impondérable pour nous, mais pondérable par rapport au globe lumineux dont il constitue l'atmosphère. Ce fluide, en présence de la matière, se comporte, physiquement, rigoureusement de la même manière que nos gaz ; il en diffère seulement en cela que les porosités atomiques des corps solides et liquides lui sont accessibles à toutes les températures, tandis qu'elles ne sont accessibles à nos gaz qu'à certaines températures où ils s'y dissolvent.

Ainsi, tout corps solide, liquide ou gazeux, pur ou allié, est toujours une dissolution de calorique sensible dont la densité (intensité pour nous) est proportionnelle à la température. Si donc on prend un corps quelconque et qu'on le dilate, on diminue la densité du calorique en dissolution et on produit un abaissement de la température ; si, au contraire, on le comprime, on augmente la densité du calorique en dissolution et, par suite, on élève sa température.

Voilà pourquoi l'air violemment comprimé, c'est-à-dire comprimé assez vite pour que son calorique n'ait pas le temps de s'écouler dans l'enveloppe, acquiert instantanément la température rouge-cerise.

La haute température qu'acquiert l'eau dans laquelle on verse une quantité convenable d'acide sulfurique concentré n'est autre chose que le résultat de l'augmentation de densité qu'acquiert le calorique comprimé par les atomes d'acide sulfurique qui prennent une part de l'espace que ce fluide occupait auparavant dans l'eau, et réciproquement. Ce qui le prouve, c'est que le volume total est moindre que la somme des volumes composants.

L'*écrouissage* est donc une opération qui a pour effet :

- 1°. De rapprocher momentanément les atomes des corps ;
- 2°. De comprimer le calorique en dissolution, et partant d'élever la température du corps écroui ;

3°. De maintenir une partie du rapprochement opéré entre les atomes par la perte d'une partie du calorique rayonné sur le milieu ambiant.

Ainsi, quand on prend une barre de fer ou d'acier, de petit échantillon, froide, et qu'on la soumet à l'action d'un martinet d'étireur donnant 360 coups par minute, cette barre ne tarde pas à atteindre la température rouge-cerise, et, si on continue le battage, à rayonner, sur le milieu ambiant, tout le calorique sensible rendu disponible par la différence des températures. Une fois la barre froide, le rapprochement des atomes persiste, par cette raison que l'écartement qu'ils affectaient auparavant n'était dû qu'à la présence du calorique intercalé; il faut donc, pour ramener la barre à la densité primitive, la chauffer et la laisser refroidir lentement.

Si ce que nous avons à dire sur l'écroutissage devait se borner à expliquer la nécessité du recuit, nous ne serions pas entré dans des détails qui sont si contraires aux idées reçues. Mais les résultats de l'écroutissage ne se bornent pas seulement à nécessiter le recuit des tôles et fer chez lesquels la ténacité est de rigueur; il agit aussi sur les fers en service, et c'est là le point sur lequel nous voulons appeler l'attention du lecteur.

Quand du fer, quelque nerveux qu'il soit à l'origine, a travaillé longtemps comme tige de sonde battant à une grande profondeur, ce fer cristallise et le plus souvent devient magnétique. Ce fait fâcheux, en ce sens qu'il rend le métal cassant, est un des résultats, prévus plus haut, de l'écroutissage. En effet, que faut-il, en général, pour qu'un corps change d'état physique? Il faut qu'il ait atteint un écartement atomique au delà ou en deçà duquel, suivant le sens dans lequel le changement d'état physique a lieu, un plus grand écartement ou un plus grand rapprochement des atomes ne peut avoir lieu sans qu'il y ait combinaison du calorique avec lui, ou décomposition de la combinaison existant entre lui et le calorique.

Ainsi, quand on écroute un métal, non-seulement on opère le rapprochement de ses atomes, mais encore, si ce rapprochement est suffisant, on parvient à le faire cristalliser. La mesure de l'écroutissage qu'il est nécessaire de faire subir au fer, pour le faire cristalliser, peut être donnée, à la rigueur, par la profondeur

du puits dans lequel la sonde travaille; car ce n'est qu'à une certaine profondeur, sous la charge d'un certain poids et avec une certaine course de battage que l'écroutissage produit la cristallisation.

On peut conclure de ce que nous venons de dire que, du moment où il faut faire usage de tiges en fer pour les sondages à de grandes profondeurs, il est nécessaire : 1° de chauffer les barres composant l'appareil chaque fois qu'on retire la sonde du puits; 2° de donner les coups d'autant plus petits, que la profondeur du puits augmente.

L'écroutissage est donc une cause de cristallisation du fer d'autant plus énergique, que ce dernier est moins pur; il convient alors, en général, de recuire tous les fers écrouis, avant de s'en servir, quand ils sont destinés à faire un travail qui exige de la ténacité, comme le travail des sondes, des essieux, des bandages de roue, etc. De plus, il faut se garder de tremper ces pièces dans l'eau, quand elles affectent la température rouge, parce que, dans ce cas, on fait cristalliser le carbone qu'elles peuvent contenir, et qui, en les durcissant, les rend fragiles.

La cristallisation, à la température ordinaire, des fers mous, sous l'influence des vibrations prolongées, est, comme la cristallisation sous l'influence de l'écroutissage, le résultat du rapprochement des atomes.

En effet, qu'est-ce qui empêche les métaux mous de cristalliser à la température ordinaire? Le calorique sensible en dissolution, dont la force répulsive est supérieure à la force attractive des atomes entre eux. Or quel est l'effet des vibrations sur les atomes du corps? Le même que sur les corps réduits en poussière fine et plus ou moins mélangés d'air intercalé. Dans les deux cas, les vibrations rapprochent les parties lourdes et font dégager les parties légères, de sorte que, de même qu'une poussière bien secouée dans le fond d'un vase augmente de densité, de même aussi les vibrations ont pour effet de rapprocher insensiblement les atomes des corps mous et d'en chasser le calorique sensible en dissolution, surtout à basse température.

Pour terminer l'histoire des produits d'arts obtenus au moyen du fer, nous dirons quelques mots des aciers.

ACIER.

§ 753. On désigne sous ce nom un carburo de fer qui contient moins de carbone que la fonte.

On peut le préparer, soit en enlevant à cette dernière une certaine quantité de charbon, opération qui fournit l'*acier naturel*; soit en unissant du fer au charbon, on obtient alors l'*acier de cémentation*.

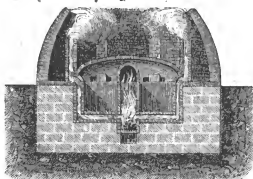
La préparation de l'acier naturel se fait au moyen de fontes pures, c'est-à-dire ne contenant plus de soufre.

On conçoit, en effet, que si le fer en retenait encore, il serait difficile de l'en priver sans lui enlever trop de carbone. Pour la préparation de l'acier naturel, on emploie des minerais manganésifères qui donnent des fontes miroitantes, lamelleuses et chargées de carbone; ce manganèse rend les scories très-fluides et ralentit leur action décarburante. Ces fontes se préparent au charbon de bois à une basse température; par conséquent, elles contiennent peu de silicium, et la proportion de charbon est, en moyenne, de $\frac{5}{100}$. On les affine au petit foyer, de manière à leur laisser encore du carbone. C'est à l'habitude qu'on doit de saisir le moment convenable où il faut arrêter l'affinage pour avoir l'acier. On travaille ensuite cet acier comme le fer ordinaire, on le martelle et on le réduit en barre. On n'obtient pas ainsi de l'acier bien homogène, l'affinage donne du fer doux en même temps que du fer acié-reux. Il faut donc trier ces deux sortes de fer; pour cela, on fait l'opération connue sous le nom de *trempe*. A cet effet, on chauffe fortement le bout des barres et on les plonge dans l'eau froide, puis on les bâte. Si la barre casse, c'est de l'acier, sinon c'est seulement du fer doux. C'est surtout en Allemagne, sur les bords du Rhin, qu'on prépare cette sorte d'acier.

L'acier se prépare plus communément au moyen de la cémentation, dans de grandes caisses fixes (*fig. 195*) de 3 à 5 mètres de longueur, de 0^m,7 à 0^m,9 de largeur et autant de hauteur, dont la température peut être élevée par un foyer disposé de telle sorte, que la flamme les entoure de toutes parts, et recouvertes d'un dôme. On dispose des couches alternatives de brasque, ou charbon fin, auquel on ajoute quelquefois des cendres et du sel marin, et des barreaux de fer peu épais; on fait marcher le feu pendant

dix ou quinze jours consécutifs, suivant l'épaisseur des barres.

Fig. 193.



L'ouvrier retire de temps en temps du fourneau de cémentation une barre qui sert de montre et permet ainsi de reconnaître à quel degré elle est carburée. Quand on s'est assuré qu'elle l'est suffisamment, on laisse refroidir le fourneau et on enlève les barreaux. Il est facile de juger, à l'inspection de leur surface, qu'il s'est produit une réaction entre le fer et le carbone.

Dans cette opération la carburation s'est effectuée de l'extérieur à l'intérieur; aussi les couches sont-elles superposées dans l'ordre de la plus grande carburation, la plus carburée se trouvant à la surface. L'acier préparé de cette manière n'est donc nullement homogène, il présente à la surface des sortes d'ampoules qui laisseraient croire qu'il a fondu et que des gaz se sont dégagés de l'intérieur : on l'appelle pour cette raison acier *poule*; on le martelle puis on le fait passer au cylindre pour le rendre plus homogène.

Mais si l'on veut faire disparaître les défauts de l'acier, il est nécessaire de lui faire subir une préparation qu'on a pratiquée pour la première fois en Angleterre en 1750. Le but de cette opération est de rendre l'acier plus homogène. A cet effet on prend un grand creuset qu'on remplit de brasque. On creuse dans la partie supérieure du creuset une cavité qu'on remplit d'un mélange intime de charbon et d'acier de cémentation coupé en très-petites barres. On recouvre ensuite le creuset soit avec de la brasque, soit avec des matières vitreuses fusibles, pour éviter le contact de l'air; enfin on dispose le creuset dans un fourneau à vent. On élève

graduellement la température de telle sorte, que l'acier entre en fusion; alors le fer se trouve sur une plus grande surface en contact avec le charbon, et de plus, comme la fusion renouvelle les surfaces, l'acier se trouve à peu près également carburé dans toutes ses parties. Il ne reste plus qu'à le courber, à le marteler et l'étirer en barres. On obtient ainsi l'acier Osman d'Angleterre. Il renferme moins de carbone que l'acier de France, mais surtout moins de silicium et moins de phosphore. Cet acier présente une texture très-homogène. Il est ductile et malléable, et sert aux usages les plus délicats de la coutellerie et de la bijouterie.

Les Indiens se procurent un acier de qualité supérieure qu'on désigne sous le nom d'*acier Wootz*, en carburant le fer au moyen de certaines plantes. L'opération qui le fournit est peu connue. On ne le prépare, à ce qu'il paraît, qu'en petites quantités, à la fois; c'est précisément à cause de cela qu'il est plus homogène et plus facile à travailler.

Pour certains instruments, les instruments aratoires par exemple, l'acier serait trop cassant, mais le fer doux serait d'une usure trop rapide. Il faut donc les réunir en proportions telles, que le mélange soit à la fois résistant et dur à user. Pour atteindre ce but on emploie des aciers damassés faits avec des aciers de cémentation battus dans tous les sens, de manière que les molécules de fer doux se mêlent autant que possible à celles de l'acier tant à l'intérieur qu'à la surface. Un autre moyen d'obtenir l'acier damassé consiste à faire des étoffes d'acier pour ainsi dire, ou à corroyer l'acier; à cet effet, on superpose des barres de fer doux et des barres d'acier pur, on les porte à la température du rouge blanc et on les bat; elles se soudent et se mélangent. On obtient de la sorte un fer carburé très-dur et qui jouit de quelques propriétés remarquables.

Si l'on a battu de l'acier de cémentation non homogène au point d'en faire une lame, la surface est formée à la fois de fer doux et de fer carburé; vient-on à le plonger dans de l'eau renfermant de l'acide sulfurique ou de l'acide azotique, on enlève ainsi la première couche de métal qui est du fer doux, parce que ce dernier est plus mou, et qu'il a dû venir à la surface pendant l'opération du battage; on met à nu de cette façon la seconde couche du métal qui est formée de fer doux et de fer aciéreur. Les parties qui contien-

nent du charbon prennent une couleur noire après qu'on a nettoyé la lame avec de l'eau de chaux pour que les taches ressortent bien ; il faut quelquefois plusieurs lavages à l'eau acidulée, le damassé n'existe qu'à la surface.

En traitant de la préparation de l'acier de cémentation, nous avons dit que quelques fabricants mettaient dans leur ciment une certaine quantité de sel marin dans le but d'obtenir un produit doué d'une plus grande dureté que l'acier ordinaire. Ce fait pourrait s'expliquer facilement d'après une observation récente et curieuse de M. Jacquelain, qui a vu qu'en alliant environ $\frac{4}{1000}$ de potassium au fer doux on pouvait obtenir un composé très-aigre et doué des propriétés qui caractérisent les aciers. C'est peut-être alors au sodium contenu dans les produits précédents qu'il faut attribuer les caractères qui ont été observés.

Les aciers du commerce renferment, sur 1000 parties, de 980 à 995 de fer pur ; ils diffèrent des fers du commerce en ce que le complément se compose presque exclusivement de carbone.

Une des propriétés particulières et précieuses de l'acier est de ne pouvoir se fabriquer qu'avec des matières donnant le fer presque pur. Tout acier qui contient autre chose que du carbone et du fer est un acier inférieur, dépourvu de corps, à froid, et retraitant intérieurement soit après la coulée, quand il a été fondu, soit après la cristallisation du carbone de la surface, quand il a été trempé ou écroui.

La nécessité dans laquelle on est de se procurer des fers exclusivement purs pour fabriquer des aciers tenaces après la trempe nous explique comment il se fait qu'il n'y ait que fort peu de localités qui produisent des fers propres à cette fabrication. Jusqu'à ce jour la Suède a eu le privilège de fournir à l'Europe les qualités de fer qui conviennent dans ce cas. L'Exposition universelle nous a démontré que l'Allemagne se procurait, autre part qu'en Suède, des fers de qualité supérieure ; espérons que l'Algérie, si riche en minerais purs, déchargera quelque jour notre pays du tribut qu'il paye, sous ce rapport, à l'étranger.

Les aciers du commerce se divisent en trois catégories, savoir :

- Les aciers étirés,
- Les aciers corroyés,
- Les aciers fondus.

Les aciers étirés sont des barres provenant de l'étirage, soit au marteau, soit au laminoir, de boules fabriquées directement avec le minerai ou avec la fonte, ou de barres de fer cimentées dans le charbon de bois.

Les aciers corroyés sont des barres provenant de l'étirage, au marteau ou au laminoir, de paquets faits avec des barres étirées.

Les aciers fondus sont des barres provenant de l'étirage, au marteau ou au laminoir, de lingots d'acier fondu.

Quelle que soit la qualité de la matière composant les barres, ces trois catégories présentent les caractères distinctifs suivants, savoir :

Les aciers étirés provenant de boules réchauffées sont toujours hétérogènes, veinés de fer et pailleux; pour faire disparaître ces défauts, on est dans l'usage de les étirer en deux fois et de les cimenter dans du charbon de bois, entre les deux étirages. Ceux provenant directement du fer cimenté sont plus homogènes, mais pailleux; cela provient de ce que, pendant la cémentation, le carbone, en dissolution dans le fer, réagit sur l'oxyde en suspension et donne naissance à des ampoules d'oxyde de carbone.

Comme, pour étirer ces aciers, leur conserver leur degré de saturation et ne pas faire de déchet, on les chauffe seulement à la température rouge-clair que nécessite l'étirage, les ampoules s'aplatissent sans souder, et les convertissent en doublures.

Les aciers corroyés, bien fabriqués, sont soudés intégralement mais possèdent toujours des parties ferrugineuses provenant de la réaction du carbone en dissolution sur l'oxyde en suspension; leur qualité principale est la ténacité, jointe à la dureté, qui provient, en majeure partie, de ces alternatives de pauvreté et de richesse en carbone, qui les rend aptes à se comporter comme des aciers damassés, c'est-à-dire composés de lames d'acier et de fer superposées.

Les aciers fondus et bien coulés sont homogènes, sans pailles ni soufflures aplaties et, par ce fait, dans les conditions les plus convenables pour la conversion en outils ainsi qu'en pièces de machine de toute espèce; aussi leur emploi s'est-il généralisé d'une manière extraordinaire depuis quelques années, et sont-ils appelés à remplacer le fer dans toutes les constructions mécaniques importantes.

L'acier pouvant être considéré comme une dissolution de carbone dans le fer, les proportions des composants peuvent varier à l'infini au-dessous du maximum de saturation; il en résulte que, si l'on prend 1000 échantillons d'acier et qu'on les soumette à l'analyse, il ne s'en trouvera peut-être pas deux qui présenteront exactement la même composition. Cependant le dosage en carbone influe considérablement sur son aptitude à remplir les conditions imposées par les usages auxquels on le destine, sur le degré de chauffage qu'on peut lui faire subir au contact de l'air sans l'altérer, et sur la qualité qu'il faut rechercher dans le fer destiné à le fabriquer.

Les aciers très-saturés de carbone sont durs et cassants, ne subissent la trempe, à forte épaisseur, qu'autant que le fer qui a servi à les fabriquer est d'une ténacité tout à fait supérieure.

Les aciers très-peu saturés de carbone participent des propriétés des fers forts et les remplacent très-avantageusement pour tous les usages.

Pour ces motifs on est dans l'usage, dans les aciéries, de diviser les aciers de toutes qualités, quel que soit le mode de fabrication dont ils proviennent, en six degrés, au moins, de saturation, savoir :

Les aciers très-durs,
Les aciers durs,
Les aciers mi-durs,
Les aciers mi-doux,
Les aciers doux,
Les aciers très-doux.

Ces divisions se font à l'œil nu par le simple examen des cassures, et sont la principale cause du peu de succès qu'ont eu jusqu'à ce jour les procédés de fabrication de ce produit qui ne permettent pas de les classer par degrés de dureté.

L'acier est presque toujours destiné à fonctionner trempé partout où l'on juge à propos de l'employer; il résulte de là que le degré de pureté qu'il convient de lui donner dépend à la fois et de la dureté et de la ténacité dont il devra jouir.

Pour les pièces qui exigent une grande dureté et une grande ténacité, on ne saurait choisir une qualité trop supérieure; pour

celles qui ont plus besoin de ténacité que de dureté, les qualités ordinaires conviennent très-bien.

§ 734. Si l'on prend du fer et qu'on le porte à une haute température, puis qu'on le refroidisse brusquement par l'immersion dans l'eau, ce métal n'acquiert aucune qualité nouvelle. Si l'on chauffe fortement l'acier, puis qu'on le laisse refroidir naturellement, il n'est pas altéré non plus; mais si l'on plonge une barre d'acier portée au rouge blanc dans de l'eau froide, cet acier devient très-dur et très-cassant, et sa dureté sera d'autant plus considérable, que la différence des températures extrêmes aura été plus grande. On donne à l'acier qui a subi cette modification le nom d'*acier trempé*.

La trempe est une opération qui consiste à prendre un corps, soit solide, soit liquide, et à le faire séjourner successivement dans deux milieux affectant des températures très-éloignées l'une de l'autre.

Parmi les corps, il en est un grand nombre chez lesquels cette épreuve ne produit aucun effet appréciable; tandis qu'il en est d'autres, au contraire, dont les propriétés physiques ont éprouvé des modifications qu'elles n'eussent point présentées si le changement des températures s'était effectué progressivement. Ainsi l'eau froide qu'on laisse tomber goutte à goutte dans une capsule chauffée au rouge, au lieu de se vaporiser instantanément, reste liquide, et cela d'autant plus longtemps, que la température de la capsule est plus élevée. Le soufre, porté à une température de 300 degrés et plongé dans l'eau froide, au lieu de cristalliser, présente un état mou qu'il conserve d'autant plus longtemps, que la différence entre les températures extrêmes est plus considérable.

Le verre liquide, plongé dans l'eau froide, acquiert une dureté et une fragilité extrêmes; tandis que lorsqu'on le maintient longtemps à une température légèrement inférieure à celle de la solidification, il se convertit en une poterie plus ou moins opaque, suivant la nature de celui de ses composants qui est en excès.

On voit, par les exemples que nous venons de citer, que la trempe est un agent avec lequel les corps doivent compter. Cet agent opère-t-il physiquement ou chimiquement sur les corps? Telle est la question à élucider.

Pour cela, remarquons que les corps affectent généralement, sinon deux états solides, du moins deux variétés de l'état solide.

Ainsi, l'état solide du *bismuth*, pris liquide et refroidi lentement, n'est pas le même que celui du *plomb*, pris liquide et coulé en lingotière. L'un affecte ce que l'on nomme l'état *cristallin*, l'autre affecte ce que nous nommerons l'état *mou* ou *amorphe*.

Si tous les métaux se solidifiaient, les uns à la manière du *bismuth* précipité, les autres à la manière du *plomb*, on pourrait dire que chacun d'eux a sa manière d'affecter l'état solide. Mais il est loin d'en être ainsi. L'*argent*, le *cuivre* et l'*or*, pris liquides et refroidis très-lentement, se solidifient à la manière du *bismuth*; coulés en lingotière froide, ils se solidifient à la manière du *plomb*.

Comme, dans le premier cas, le corps possède une *structure régulière*, et qu'il est en même temps doué d'une dureté et d'une fragilité plus ou moins considérables; comme, dans le second cas, le corps présente une *structure fibreuse* et qu'en outre il est docile et tenace, il faut admettre que ces propriétés si différentes proviennent du mode de *groupement des atomes*, et que, pour que les métaux cristallisent en se solidifiant, il est nécessaire que leurs atomes soient doués de la mobilité dont ils jouissent dans l'état liquide, sans quoi ils passent à l'état mou.

Le soufre est dans le même cas:

En est-il de même des autres corps?

Non; en effet, non-seulement il y a quelques métaux, tels que le *bismuth*, l'*antimoine* et l'*étain*, qui cristallisent plus ou moins complètement, même quand on les refroidit brusquement, tandis qu'il est des corps qui, pris liquides, ne cristallisent qu'à la condition que le refroidissement soit énergique, et par conséquent passent à l'état solide amorphe, si le refroidissement est extrêmement lent.

Le *carbone* et les *verres* sont dans ce cas.

Nous l'avons déjà démontré pour les verres.

Pour le carbone, nous ne pouvons, quant à présent, que le démontrer imparfaitement en citant l'expérience de M. Jacquelin et les observations si curieuses de M. Despretz. Si on chauffe longtemps et fortement, à l'abri du contact de l'air, un *diamant*, il se dilate et se convertit en *graphite*. L'inverse n'a pas lieu, la liquéfaction préalable étant indispensable. On peut seulement ajouter que la liquéfaction du carbone étant devenue possible, si on veut

obtenir ce corps à l'état de diamant, il faut le soumettre à un refroidissement énergique et non à un refroidissement lent. Cette observation et l'existence de parcelles graphiteuses dans beaucoup de diamants semblent démontrer que :

1°. Les diamants naturels sont tous dus à une liquéfaction préalable ;

2°. Le refroidissement de beaucoup d'entre eux a été insuffisant pour les faire cristalliser intégralement.

Revenant à notre sujet, nous voyons que, pris liquides :

D'une part, le *carbone* et les *verres* cristallisent d'autant plus intégralement, qu'ils sont soumis à une trempe plus énergique ; passent d'autant plus intégralement à l'état amorphe, que la trempe a été plus douce.

D'autre part, les *métaux* et le *soufre* cristallisent d'autant plus intégralement, qu'ils sont soumis à une trempe plus douce ; passent d'autant plus intégralement à l'état amorphe, que la trempe a été plus énergique. A quoi tient cette anomalie ? C'est ce qu'il nous est impossible de dire quant à présent. Remarquons seulement que le carbone et les verres sont, de tous les corps, ceux qui possèdent le pouvoir rayonnant le plus intense, tandis que chez les métaux et le soufre le pouvoir rayonnant est très-faible. Mais l'explication de la trempe n'exige pas celle de ces phénomènes ; il lui suffit que leur existence ne soit pas contestée.

Essayons maintenant d'expliquer la trempe des carbures de fer.

Quand on chauffe du fer dans du charbon de bois à une température au moins égale au rouge-cerise, le carbone pénètre dans le métal, comme l'eau dans une éponge, et l'amène à l'état d'acier. Or, si, comme l'admet M. Jullien, l'acier est une dissolution dans le métal de carbone pur, il faut admettre que, pour que ce corps se propage ainsi dans le fer, il est doué de la mobilité atomique. La mobilité atomique n'existant que dans les états liquides ou gazeux, nous en concluons que, au rouge-cerise, le carbone, en dissolution dans le fer, est à l'état liquide, absolument de la même manière que dans la fonte liquide, à une température plus élevée.

Si donc nous prenons une barre d'acier affectant la température rouge-cerise et que nous la plongeons dans l'eau fraîche ou dans tout autre liquide froid doué d'une grande conductibilité du calo-

rique, le carbone liquide cristallise en se solidifiant et communique au métal la propriété du diamant à un degré d'autant plus élevé, que la dissolution est plus saturée et la trempe plus énergique.

Si, au contraire, on refroidit lentement cette barre, le carbone passe à l'état amorphe et le métal accuse d'autant plus les propriétés du fer, que la dissolution est moins saturée et la trempe plus douce.

Si maintenant on recuit l'acier trempé :

La cristallisation se défait d'autant plus, que la température du recuit est plus élevée, et si le recuit va jusqu'au rouge-cerise, le carbone repasse à l'état liquide ; d'où il résulte qu'après refroidissement lent, toute trace de trempe a disparu.

Ce qui a lieu pour l'acier a également lieu pour la fonte :

Si on prend de la fonte liquide et qu'on la coule en lingotière froide, le carbone liquide cristallise en se solidifiant, avant même que le métal ait eu le temps de changer d'état physique ; on obtient alors la fonte blanche. Si, au contraire, on coule la fonte liquide dans un moule en sable sec et chaud, le carbone liquide passe à l'état amorphe et le fer dépose, à l'état de graphite noir, toute la portion de ce dernier qu'il ne peut dissoudre à la température de sa solidification ; on obtient alors la *fonte grise*.

La fonte *truitée*, soit *blanche*, soit *grise*, est le résultat d'un refroidissement intermédiaire entre les deux modes de refroidissement que nous venons de décrire.

Nous nous contenterons d'indiquer ici sommairement les effets de la trempe, renvoyant aux Mémoires de M. Jullien pour plus amples explications sur les phénomènes qui se passent pendant cette opération.

Pour donner à l'acier la trempe nécessaire, on commence quelquefois par le tremper au maximum, puis, après l'avoir réchauffé à une température convenable, on le laisse refroidir lentement.

Suivant l'usage auquel on le destine, il faut le recuire différemment. On est guidé dans cette opération par les colorations que prend l'acier. Ces colorations tiennent en partie à l'oxydation de l'acier chauffé à l'air. Il se forme à la surface des pellicules minces, transparentes, qui présentent le phénomène des anneaux colorés. Pour enlever à l'acier les couleurs variées que lui donne le recuit,

on le frotte avec du papier de verre. C'est ainsi que l'on enlève un peu de leur couleur aux ressorts de montre, et qu'on rend incolores une partie des lames de sabre. Pour certains objets, ce recuit est indispensable : par exemple, il faut recuire les ressorts de montre, qui, s'ils étaient trop cassants, ne pourraient se tourner en spirale. Voici aux différentes températures du recuit les couleurs que prend l'acier.

A 220 degrés.....	Jaune clair (rasoirs et canifs).
245.....	Jaune d'or.
255.....	Brun.
265.....	Pourpre.
285 à 290.....	Bleuâtre.
300.....	Indigo (ressorts de montre).
330.....	Vert d'eau.

ANALYSES DES FONTES ET ACIERS.

§ 753. Les fontes et les aciers renferment divers éléments dont les plus importants sont le carbone et le silicium ; on y rencontre encore du soufre et du phosphore ; nous allons exposer d'une manière sommaire la méthode à suivre pour doser ces divers éléments. Si l'on opère sur de la fonte grise, ou sur de l'acier non



Fig. 196.

trempé, substances qui se laissent facilement attaquer par la lime, on réduit la matière en limaille. Si la substance qu'on veut soumettre à l'analyse est de la fonte blanche ou de l'acier trempé, substances cassantes et sur lesquelles la lime n'a point d'action, on fait usage d'un appareil qui se compose d'un cylindre fermé à l'une des extrémités par un disque d'acier (fig. 196), et dans lequel on engage un piston également en acier ; en frappant avec ce piston sur les fragments de fonte ou d'acier introduits dans le cylindre, on obtient une matière inégalement pulvérisée qu'on passe au tamis de soie.

S'agit-il de doser le carbone contenu dans la substance, on en pèse 5 grammes, qu'on mélange avec un grand excès de chromate de plomb ; on met à part environ les trois quarts du mélange, au-

quel on ajoute du chlorate de potasse que l'on y mêle intimement. On introduit ce mélange dans un tube de verre étiré en pointe à l'une de ses extrémités (fig. 197), tel que ceux dont on fait usage

Fig. 197.



dans l'analyse des substances organiques, et l'on verse par-dessus le dernier quart du mélange exempt de chlorate de potasse. On adapte alors à l'extrémité libre de l'appareil un tube en U, *t*, destiné à retenir l'humidité du mélange, puis un appareil à boules de Liebig B rempli d'une dissolution de potasse caustique, dont le but est d'absorber l'acide carbonique formé par la combustion du carbone de la fonte aux dépens de l'oxygène du chromate de plomb et du chlorate de potasse. L'augmentation de poids de ce dernier tube fera, par conséquent, connaître la quantité d'acide carbonique produit, et par suite le poids du carbone contenu dans la fonte.

Cette méthode fort simple permet de doser le carbone total contenu dans la fonte; mais nous avons vu que cet élément s'y trouvait sous deux formes, savoir, à l'état de carbone graphiteux, inattaquable par les acides étendus, et de carbone attaquable, susceptible de s'unir à l'hydrogène naissant et de produire des carbures d'hydrogène à odeur fétide. Si donc on veut connaître les proportions de carbone contenu sous ces deux formes dans une fonte donnée, après avoir déterminé la quantité de carbone total par l'expérience précédente, on traitera un poids déterminé de cette substance par l'acide chlorhydrique affaibli : le carbone graphiteux, n'étant point attaqué, restera comme résidu. Mais la fonte ou l'acier contenant du silicium, ce dernier se changera en silice insoluble, qui se mélangera au graphite. Afin de connaître la proportion exacte de ce corps, on séchera le précipité, puis on le pèsera, après quoi on le calcinera dans l'oxygène; une nouvelle pesée fera connaître le poids de la silice, et par suite, par différence, celui du carbone. Ce dernier traitement permet donc

de déterminer tout à la fois la proportion de graphite et celle du silicium contenus dans une fonte ou dans un acier.

Le soufre et le phosphore peuvent se doser en amenant ces corps à l'état d'acides sulfurique et phosphorique, résultat auquel on parvient en traitant la matière par l'eau régale. L'acide sulfurique est précipité de la dissolution à l'état de sulfate de baryte, et l'acide phosphorique à l'état de phosphate de fer.



CHAPITRE TRENTE-SEPTIÈME.

CHROME.

Préparation et propriétés du chrome. — Oxydes. — Protoxyde, sesquioxyde, acide chromique et chromates. — Acide chlorochromique. — Chlorures de chrome. — Alun de chrome. — Caractères distinctifs des sels de sesquioxyde de chrome.*

CHROME. Éq. = 26,3 ou 328,75.

§ 756. Le chrome, dont on doit la découverte à Vauquelin, s'obtient en exposant à l'action d'un très-violent feu de forge, dans un creuset brasqué, un mélange de 4 parties de sesquioxyde de chrome et de 1 partie de charbon.

Si cette haute température a été maintenue pendant un temps suffisant, on obtient une masse poreuse métallique qui n'est autre chose qu'un carbure de chrome. Pour séparer le carbone du métal, on réduit la substance en poudre très-fine, et on la soumet à une nouvelle calcination après l'avoir mélangée d'une manière très-intime avec du sesquioxyde de chrome et du borax.

On pourrait se procurer du chrome métallique pur, en réduisant à l'aide du potassium le sesquichlorure de chrome. Il se présente alors sous la forme d'une poudre d'un gris métallique, qui possède la propriété de s'enflammer lorsqu'on la chauffe au contact de l'air.

Suivant M. Wöhler, on peut se procurer du chrome en poudre cristalline, en réduisant le chlorure violet par le zinc à une température élevée.

A cet effet, on introduit dans un creuset ordinaire un mélange de 1 partie de chlorure de chrome avec 2 parties de chlorure double de potassium et de sodium qu'on a soin de tasser, et l'on dispose par-dessus 2 parties de zinc grenailé que l'on recouvre d'une couche du flux précédent. On chauffe ensuite graduelle-

ment le creuset jusqu'à ce que la masse devienne incandescente. Dès qu'on entend un bruissement provenant de l'ébullition du zinc et qu'on voit apparaître une flamme verte en soulevant le couvercle, on modère le feu, puis on maintient la masse en fusion pendant dix à quinze minutes environ. On enlève enfin le creuset qu'on laisse refroidir, après lui avoir imprimé quelques secousses pour rassembler le métal. On trouve alors sous une scorie verte un culot de zinc bien fondu, qui présente une surface miroitante. On en sépare facilement le chrome au moyen de l'acide azotique qui dissout le zinc et laisse le chrome sous la forme d'une poudre grise cristalline qui, sous le microscope, présente des agglomérations cristallines au milieu desquelles on distingue des rhomboédres très-aigus d'un grand éclat et de la couleur de l'étain.

§ 757. Le chrome, préparé par la première méthode, est un métal de couleur grise, très-dur, rayant facilement le verre et ne se combinant avec l'oxygène que lorsqu'on le chauffe jusqu'au rouge. Il se dissout avec facilité dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus, en dégageant de l'hydrogène.

Son poids spécifique est représenté par 6,0.

Le chrome forme avec l'oxygène six combinaisons définies qu'on peut formuler de la manière suivante :

- | | |
|--------------------------|--|
| 1°. Protoxyde de chrome. | CrO correspondant à FeO . |
| 2°. Sesquioxyde..... | Cr^2O^3 correspondant à Fe^2O^3 . |
| 3°. Oxyde salin..... | Cr^3O^4 correspondant à Fe^3O^4 . |
| 4°. Acide chromique..... | CrO^3 correspondant à FeO^3 . |
| 5°. Acide perchromique.. | Cr^2O^7 correspondant à Mn^2O^7 . |
| 6°. Oxyde salin..... | $\text{CrO}^2 = \text{CrO}^3$, Cr^2O^3 ne correspondant à aucun composé connu du fer. |

Nous n'examinerons ici d'une manière un peu détaillée que le sesquioxyde de chrome et l'acide chromique, en raison des applications dont ils sont susceptibles.

PROTOXYDE DE CHROME. Éq. = 34,3 ou 428,75.

§ 758. On ne connaît pas plus cet oxyde à l'état anhydre que le protoxyde de fer; on n'a pu jusqu'à présent isoler que l'hydrate. Ce dernier s'obtient en versant de la potasse caustique dans une

dissolution de protochlorure de chrome. Le précipité brun foncé qui se forme tout d'abord décompose l'eau presque aussitôt, en absorbe l'oxygène et se transforme en un composé beaucoup plus stable. Ce nouvel oxyde, qui a pour formule



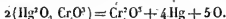
correspond, comme on le voit, à l'oxyde de fer magnétique et se représente, comme ce dernier, par une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde. On peut dès lors le formuler de la manière suivante :



SESQUIOXYDE DE CHROME: Eq. = 76,6 ou 957,50.

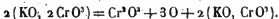
§ 759. Le sesquioxyde de chrome s'obtient à l'état de pureté par des méthodes très-variées. On peut le préparer :

1°. En chauffant dans un creuset de porcelaine du chromate d'oxydure de mercure. Le mercure se volatilise, une partie de l'oxygène se dégage sous forme gazeuse, et l'on obtient un résidu d'un beau vert. La réaction peut s'expliquer au moyen de l'équation

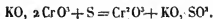


2°. En soumettant à l'action de la chaleur rouge le bichromate de potasse. Il se dégage de l'oxygène comme précédemment, et l'on obtient un résidu formé de chromate neutre de potasse et de sesquioxyde de chrome.

A l'aide de lavages à l'eau chaude, on sépare l'oxyde du chromate :



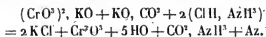
3°. En chauffant à la chaleur du rouge sombre un mélange de 2 parties de bichromate de potasse et 1 partie de soufre. Le produit de cette réaction consiste en sulfate de potasse mêlé d'oxyde vert de chrome. On lave à plusieurs reprises ce dernier avec de l'eau bouillante pour enlever le sulfate de potasse, et l'on calcine l'oxyde au contact de l'air pour le débarrasser du soufre en excès qu'il pourrait renfermer. L'équation suivante rend compte de la réaction :



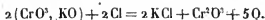
4°. En chauffant au rouge un mélange de

Bichromate de potasse.....	1 partie,
Sel ammoniac.....	1 $\frac{1}{2}$ partie,
Carbonate de potasse.....	1 partie.

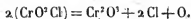
Il se forme du carbonate d'ammoniaque et de l'eau qui se dégagent en vapeur, et l'on obtient pour résidu de l'oxyde de chrome et du chlorure de potassium; on sépare ce dernier par des lavages à l'eau chaude. La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation



5°. Le chlore décompose au rouge le chromate de potasse; il se dégage de l'oxygène, et l'on obtient un résidu formé de chlorure de potassium et de sesquioxyde de chrome. On les sépare l'un de l'autre à l'aide de lavages convenables. Cette méthode, qu'on doit à M. Fremy, fournit cet oxyde sous la forme de lamelles cristallines de couleur verte:



6°. On peut enfin l'obtenir sous forme de petits cristaux rhomboédriques parfaitement définis en décomposant à la chaleur rouge, dans un tube de porcelaine, l'acide *chlorochromique*, CrO^2Cl . A la fin de l'opération, les parois du tube sont tapissées par une multitude de petits cristaux de couleur vert-noirâtre très-foncée, qui sont isomorphes avec l'alumine cristallisée; ces cristaux sont très-durs et rayent le verre. Leur densité est de 5,21. La réaction peut s'exprimer de la manière suivante:



Cet oxyde, sous ces différentes formes, est insoluble dans les acides.

Pour préparer les sels de chrome, on a recours à l'hydrate de sesquioxyde, composé que l'on obtient en traitant par l'ammoniaque une dissolution de sesquichlorure de chrome. Il se produit un précipité d'un gris bleuâtre qui se dissout facilement dans les acides et les dissolutions alcalines. L'ébullition le sépare de sa dissolution dans les alcalis à l'état anhydre. Une température de

100 degrés suffit également pour le déshydrater. A cet état il s'unit facilement aux acides; chauffé au rouge, il devient subitement incandescent, en même temps qu'il perd la propriété de se dissoudre dans les acides.

L'oxyde de chrome présente des modifications susceptibles de former des sels doués d'aspect et de propriétés différentes. C'est ainsi qu'on connaît des sels verts et des sels violets. Mais, quel que soit l'état moléculaire de l'oxyde de chrome, ce dernier possédera toujours une nature identique lorsqu'il aura été fortement calciné.

Lorsqu'on précipite par l'ammoniaque un sel de chrome violet, on obtient après la dessiccation dans le vide, à la température ordinaire, un hydrate dont la composition est exprimée par la formule



Cet hydrate se distingue par sa solubilité soit dans l'acide acétique, soit dans l'ammoniaque ou la potasse étendue. Sous diverses influences bien faibles en apparence, cet hydrate éprouve des modifications profondes; c'est ainsi que l'action de l'eau bouillante, la présence de dissolutions salines concentrées, le contact prolongé de l'eau froide, une exposition de plusieurs jours à l'air ou dans le vide suffisent pour faire perdre à cet hydrate sa solubilité dans les réactifs précédents.

L'analyse démontre de la manière la plus nette que cette modification est le résultat d'un changement isomérique et ne saurait être rapporté à un phénomène de déshydratation.

Pour distinguer ces deux produits, M. Fremy conserve au second le nom de *sesquioxyde de chrome*, et désigne le premier sous le nom de *sesquioxyde métachromique*.

Lorsque l'oxyde métachromique a été transformé en oxyde de chrome ordinaire, il suffit, pour le faire repasser à son premier état, de le faire bouillir avec un excès d'acide et de le précipiter par l'ammoniaque.

Ce sont précisément ces modifications isomériques qui se présentent entre les sels de chrome violets et les sels verts. En effet, M. Fremy s'est assuré que lorsqu'un sel de chrome violet devient vert par l'ébullition, il ne se fait aucune élimination d'acide ou de

base; en précipitant l'oxyde du nouveau sel par l'ammoniaque et le comparant à celui que fournit le composé violet, on reconnaît qu'il existe entre ces deux bases des différences très-marquées qui sont exactement les mêmes que celles que nous avons signalées précédemment.

Les changements que les sels violets éprouvent dans leur couleur et leurs propriétés sont donc dus à une transformation isomérique de l'oxyde engagé dans la combinaison saline.

Ces deux états isomériques de l'oxyde de chrome ne se comportent pas de la même manière lorsqu'on les met en présence de l'ammoniaque. L'oxyde modifié par l'action de l'eau bouillante ne réagit pas sur l'ammoniaque, tandis que l'oxyde métachromique change immédiatement de couleur, prend une teinte violette et donne naissance à un composé du genre des amides; ce corps, soumis à l'action de la chaleur, dégage de l'eau, beaucoup d'ammoniaque, et laisse un résidu d'oxyde de chrome anhydre.

Les sels ammoniacaux n'exercent pas d'action sur l'oxyde métachromique; mais lorsqu'on soumet cette base à la double influence de l'ammoniaque et d'un sel ammoniacal, il se produit un phénomène tout nouveau. L'oxyde métachromique se dissout alors complètement et produit des composés qui sont remarquables par leur belle couleur rose-violacé. On peut isoler ces corps dans un état de pureté parfaite en précipitant par l'alcool les liqueurs rosées et préservant ces substances de l'action décomposante de l'alcool par une rapide dessiccation dans le vide.

Tous les sels ammoniacaux peuvent opérer ainsi la dissolution de l'oxyde métachromique dans l'ammoniaque et donner naissance à des composés colorés analogues au précédent.

Le produit qui se forme par l'action du chlorhydrate d'ammoniaque est d'un beau violet à l'état sec: l'eau dans laquelle on le dissout acquiert une coloration d'un rose violacé intense. Quant aux caractères chimiques des éléments constitutifs de ce sel, ils sont entièrement dissimulés: c'est ainsi que sa réaction est à peine alcaline, bien que l'ammoniaque y entre en proportion considérable, l'azotate d'argent n'y produit aucun trouble, et il est impossible d'y déceler l'existence du chrome. Fait-on bouillir la dissolution pendant quelques instants, les éléments précédents peuvent être mis facilement en évidence.

Les corps qui constituent ce curieux produit se séparent dans un rapport exprimé par



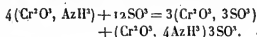
Mais telle n'est pas sans doute la forme sous laquelle ils s'y trouvent.

Lorsqu'on abandonne à l'air pendant quelque temps une dissolution du composé précédent, elle ne tarde pas à se décomposer en réagissant sur les éléments de l'eau. De l'ammoniaque se dégage, du sel ammoniac se régénère, et bientôt il se dépose un produit violet amorphe en petits grains arrondis, transparents et à reflets chatoyants. La composition de cette substance est excessivement simple, elle ne contient en effet que les éléments de l'oxyde de chrome et ceux de l'ammoniaque. L'eau bouillante en opère la décomposition complète; les éléments se séparent dans les rapports suivants :

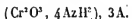


Les acides concentrés dédoublent le composé précédent en sel de chrome et en sel ammoniacal; il se forme en outre une nouvelle base ammoniacale-métallique désignée par M. Fremy sous le nom de base *roséo-chromique*, et dans laquelle 1 équivalent d'oxyde de chrome confond sa molécule avec 4 équivalents d'ammoniaque.

On peut donc représenter la décomposition du corps amido-chromique violet au moyen de l'équation suivante :



Les sels roséo-chromiques sont représentés par la formule générale



Leur dissolution est d'un rose presque pur; le sel qui cristallise le plus nettement est le chlorhydrate, dont la composition est exprimée par la formule



Ce sel cristallise dans une liqueur acide en beaux octaèdres réguliers; il forme des sels doubles cristallisés avec les chlorures de mercure et de platine.

La base roséo-chromique n'est pas, suivant M. Fremy, le seul composé basique qui prenne naissance dans l'action réciproque de l'ammoniaque et de l'oxyde de chrome.

L'eau pure décompose le chlorhydrate; il se produit un nouveau sel qui cristallise en prismes droits rhomboïdaux et un autre composé salin beaucoup plus soluble que les précédents.

La base roséo-chromique de M. Fremy n'appartiendrait-elle pas à ce groupe de bases polyammoniques sur lesquelles M. Hofmann a tout récemment attiré l'attention des chimistes? C'est à des expériences ultérieures à décider cette question.

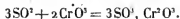
ACIDE CHROMIQUE. Éq. = 50,3 ou 62,8,75.

§ 760. L'acide chromique s'obtient en traitant une dissolution chaude et concentrée de bichromate de potasse par un excès d'acide sulfurique au maximum de concentration; l'acide chromique formé se dépose, par le refroidissement de la liqueur, sous forme d'aiguilles prismatiques d'un rouge violacé. Pour les purifier, on les place sur de la porcelaine déglacée qui absorbe l'acide sulfurique dont elles sont imprégnées, l'acide étant à dessein employé en grand excès, le bisulfate de potasse s'y dissolvant facilement, tandis que l'acide chromique ne s'y dissout pas. On reprend par l'eau les cristaux bien égouttés et l'on évapore la dissolution dans le vide.

L'acide chromique, soumis à l'action de la chaleur, prend une teinte noire et redevient rouge foncé par le refroidissement. C'est un acide assez énergique; il est très-déliquescant, attire l'humidité de l'air et se résout en un liquide brun foncé.

L'acide chromique est employé comme oxydant. Si l'on fait tomber goutte à goutte de l'alcool sur de l'acide chromique cristallisé, ce liquide s'enflamme, en même temps que l'acide repasse à l'état d'oxyde de chrome.

L'acide sulfureux réduit promptement l'acide chromique; il y a formation de sulfate de sesquioxyde de chrome :



L'acide chlorhydrique le transforme en sesquichlorure avec dégagement de chlore :



CHROMATE DE POTASSE. Éq. = 97,3 ou 1216,25.

§ 761. Le *chromate neutre de potasse* se prépare en chauffant au rouge, dans un creuset de Hesse, un mélange de 1 partie de nitre et 2 parties de fer chromé, combinaison dont la composition, exprimée par la formule



correspond, comme on voit, à celle de l'oxyde de fer magnétique dans lequel le sesquioxyde de fer se trouve remplacé par le sesquioxyde de chrome. On lessive la masse après refroidissement, et le liquide jaune obtenu donne par l'évaporation un mélange de cristaux incolores et colorés. Ces derniers, qui sont d'un jaune citron, possèdent une faculté colorante très-puissante.

Comme le minéral dont on fait usage contient des substances siliceuses et que d'ailleurs les appareils dans lesquels on opère sont formés d'argile, il s'ensuit qu'il se produit toujours en même temps une certaine quantité de silicate et d'aluminate de potasse, sels qui gêneraient la cristallisation du chromate. On s'en débarrasse facilement en ajoutant à la liqueur de l'acide acétique, jusqu'à ce qu'elle manifeste une réaction acide; il se dépose alors de la silice, et le chromate neutre passe à l'état de bichromate. On purifie ce dernier par une nouvelle cristallisation; on le ramène enfin à l'état de chromate neutre en ajoutant à sa dissolution, qui est d'un rouge orangé, une dissolution de carbonate de potasse jusqu'à ce qu'elle prenne une couleur jaune-citronnée.

La composition du chromate neutre de potasse est exprimée par la formule



On peut encore obtenir ce produit en remplaçant le nitre par le carbonate de potasse; mais, dans ce cas, il est nécessaire de faire intervenir l'oxygène atmosphérique.

Le *bichromate de potasse* s'obtient en ajoutant de l'acide azotique au chromate neutre de potasse et soumettant le mélange à l'évaporation. Il se dépose des cristaux très-volumineux d'un rouge orangé très-foncé qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation. On l'utilise comme rongeur dans les fabriques de toiles peintes, à

cause de la propriété dont il jouit de détruire les matières organiques en les oxydant.

Ces deux combinaisons de l'acide chromique avec la potasse sont employées en grande quantité pour la teinture et les toiles peintes.

Au moyen du chromate de potasse on peut facilement se procurer la plupart des chromates qui sont insolubles; il suffit pour cela d'avoir recours à la méthode des doubles décompositions.

La dissolution du chromate de potasse donne un précipité d'un beau jaune dans les sels de plomb, un précipité d'un rouge clair dans les sels mercuriels, et un précipité d'un rouge foncé dans les sels d'argent.

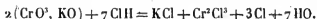
Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de bichromate de potasse avec de l'acide chlorhydrique en évitant d'employer ce dernier en excès, on obtient un très-beau sel dont la composition est exprimée par la formule



Il faut éviter d'employer un excès d'acide, sans quoi ce sel se-
rait décomposé complètement en chlorure de potassium, chlore et chlorure de chrome.

Le composé précédent, qu'on désigne sous le nom de *bichromate de chlorure de potassium*, cristallise en prismes droits à base rectangulaire, volumineux, d'une régularité parfaite, inaltérables à l'air et présentant une couleur d'un bel orangé. L'eau le décompose en acide chlorhydrique et bichromate de potasse.

Le produit final de l'action de l'acide chlorhydrique employé en excès, est le chlorure de chrome, ainsi que l'exprime l'équation



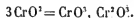
BIOXYDE DE CHROME OU CHROMATE DE SESQUIOXYDE.

§ 762. Lorsqu'on chauffe avec précaution l'azotate de chrome, il reste une masse spongieuse qui renferme le chrome et l'oxygène dans des rapports qui correspondent à la formule

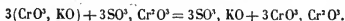


mais qu'il convient de considérer comme un chromate de ses-

quioxyde basique :



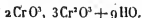
Le chromate neutre de sesquioxyde de chrome, considéré pendant longtemps comme un oxyde intermédiaire particulier, se prépare en versant goutte à goutte une solution de chromate de potasse dans un sel de sesquioxyde de chrome neutre :



Le mode de formation de ce produit, ainsi que ses réactions, démontrent très-nettement que c'est un chromate neutre de sesquioxyde de chrome. Des lavages prolongés le décomposent, enlèvent l'acide chromique et laissent pour résidu du sesquioxyde de chrome.

Suivant M. Rammelsberg, on obtient un troisième chromate de sesquioxyde de chrome en précipitant l'alun de chrome par une dissolution de chromate de potasse.

La composition de ce sel est exprimée par la formule



ACIDE PERCHROMIQUE. Éq. = 109,6 ou 1370,00.

§ 763. Cet acide s'obtient par l'action de l'eau oxygénée sur l'acide chromique. C'est un liquide bleu très-peu stable, dont les propriétés nous sont entièrement inconnues.

On admet pour sa composition la formule



ACIDE CHLOROCHROMIQUE. Éq. = 77,8 ou 972,50.

§ 764. Pour préparer l'acide chlorochromique, on fait fondre un mélange de 10 parties de sel marin et 17 parties de bichromate de potasse. On concasse le mélange précédent en petits fragments que l'on introduit dans une cornue de verre avec 30 parties d'acide sulfurique très-concentré. Aussitôt que l'acide arrive au contact du mélange, il se manifeste des vapeurs rouges très-intenses que l'on recueille dans un ballon à long col soigneusement refroidi. C'est un liquide rouge très-foncé, qui paraît presque noir, et qui présente la plus grande ressemblance avec le brome. Il est très-

356 COMBINAISONS DU CHROME AVEC LE CHLORE.

volatil et répand à l'air des vapeurs analogues à celles de l'acide hypoazotique.

On obtient une combinaison de cet acide avec la potasse en faisant bouillir une dissolution de bichromate de potasse avec de l'acide chlorhydrique affaibli, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager du chlore. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux rouges anhydres, inaltérables à l'air.

La composition de l'acide chlorochromique est exprimée par la formule



Elle correspond à celle de l'acide chlorosulfurique

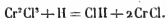


COMBINAISONS DU CHROME AVEC LE CHLORE.

§ 763. Le chrome forme, avec le chlore, deux combinaisons dont la composition est exprimée par les formules

CrCl correspondant à... CrO . Éq. = 61,8 ou 772,50.
et Cr^2Cl^3 correspondant à... Cr^2O^3 . Éq. = 159,1 ou 1988,75.

Le *protochlorure* s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du sesquichlorure anhydre chauffé au rouge. Il se dégage de l'acide chlorhydrique. En effet, on a



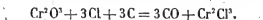
C'est un corps incolore et cristallisé qui se dissout facilement dans l'eau. Cette dissolution étant abandonnée au contact de l'air, en absorbe rapidement l'oxygène et prend une coloration verte. Il se forme dans cette circonstance un oxychlorure dont la composition, exprimée par la formule



présente avec le sesquioxyde de chrome la même relation que l'acide chlorochromique à l'égard de l'acide chromique.

L'oxyde vert de chrome n'est pas attaqué par le chlore, même lorsqu'on fait intervenir une température élevée. Ce corps l'attaque fort bien, au contraire, si l'on a soin de le mélanger préalablement d'une manière intime avec de la poussière de charbon. Il se dégage de l'oxyde de carbone, et il se sublime des cristaux

d'un violet très-riche qui constituent le *sesquichlorure de chrome anhydro*. La réaction s'exprime au moyen de l'équation



Sous cette forme, le sesquichlorure de chrome est insoluble dans l'eau, tandis que le protochlorure s'y dissout en proportion considérable. Eh bien, chose remarquable et dont on ne saurait jusqu'à présent donner d'explication, quoique ces phénomènes se multiplient chaque jour, il suffit d'ajouter des traces de protochlorure de chrome à l'eau qui tient le sesquichlorure en suspension pour en opérer immédiatement la dissolution. En se transformant en cette modification soluble, le sesquichlorure de chrome change de propriétés tout en conservant la même composition.

La variété verte de sesquichlorure de chrome ne laisse précipiter à froid que les $\frac{2}{3}$ de son chlore lorsqu'on le traite par l'azotate d'argent; il se forme en effet un oxychlorure dont la composition est représentée par la formule



Ce corps correspond encore au sesquioxyde de chrome.

ALUNS DE CHROME.

§ 766. Le sulfate de sesquioxyde de chrome, isomorphe avec le sulfate d'alumine, peut remplacer ce sel dans l'alun ordinaire à base de potasse et donner un composé salin qui présente des formes identiques ainsi qu'une formule chimique entièrement analogue. C'est ainsi qu'on a

Alun ordinaire..... $3\text{SO}^3, \text{Al}^3\text{O}^3 + \text{SO}^3, \text{KO} + 24\text{HO}.$

Alun de chrome..... $3\text{SO}^3, \text{Cr}^3\text{O}^3 + \text{SO}^3, \text{KO} + 24\text{HO}.$

L'alun de chrome peut s'obtenir facilement en dissolvant 300 grammes de bichromate de potasse dans environ 1 litre d'eau auquel on ajoute 500 grammes d'acide sulfurique. En faisant agir sur cette liqueur refroidie des corps réducteurs, tels que de l'alcool, du sucre ou de l'acide sulfureux, on voit se déposer au bout de quelques jours de gros cristaux octaédriques d'un rouge violet foncé.

Ce sel se dissout dans l'eau froide et donne une liqueur d'un violet salé; cette dissolution, chauffée graduellement jusqu'à 80 degrés, devient verte lorsqu'on atteint ce terme; elle ne fournit alors par l'évaporation qu'une masse incristallisable et ne laisse plus déposer des cristaux d'alun. Ce produit gommeux se forme également lorsqu'on évapore une dissolution mixte de sulfate vert de chrome et de sulfate de potasse.

Il semble donc résulter de cette étude que la variété violette de l'oxyde de chrome est la seule qui soit isomorphe avec l'alumine, et par conséquent susceptible de remplacer cette base dans les combinaisons sans en changer la forme cristalline.

§ 767. Il existe entre les trois métaux que nous venons d'étudier des rapprochements bien dignes d'intérêt, que nous allons rappeler en peu de mots afin de résumer en quelque sorte leur histoire. Le poids de leur équivalent est très-rapproché, peut-être même des déterminations plus précises amèneront-elles à les confondre. Ces trois métaux exigent pour fondre la température la plus élevée qu'on puisse développer dans une bonne forge. Tous trois sont facilement attaqués par les acides étendus.

Les protoxydes de chrome, de fer et de manganèse sont des bases puissantes capables de former des sels bien définis et cristallisés, mais présentant une instabilité telle, lorsqu'on les sépare de leurs combinaisons, que les deux premiers nous sont encore inconnus à l'état de liberté sous forme d'oxydes anhydres.

Les sesquioxydes sont des bases faibles qui, par la fixation d'une quantité d'oxygène égale à celle qu'ils renferment, donnent naissance à de véritables acides susceptibles de produire des composés entièrement isomorphes.

Il existe, en un mot, un lien tellement étroit entre ces différents métaux et l'aluminium, qui établit la transition entre eux et les métaux qui vont suivre, qu'on ne saurait séparer l'étude de ces corps sous peine de la rendre moins profitable.

Les deux métaux que nous allons étudier d'une manière sommaire dans le chapitre suivant, le cobalt et le nickel, présentent entre eux des rapprochements plus grands encore que ceux du groupe précédent, résultats que nous essayerons de faire ressortir en quelques mots.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE CHROME.

§ 768. La potasse ou la soude donnent avec les sels de protoxyde un précipité brun-foncé qui se change en brun clair. Avec les sels de sesquioxyde, le précipité est vert ou violet, il se dissout dans un excès de réactif. Si l'on fait bouillir cette dissolution, tout l'oxyde se précipite à l'état vert, et la liqueur se décolore. L'ammoniaque donne un précipité d'un violet grisâtre, la liqueur surnageante se colore en rouge si l'on emploie un excès d'ammoniaque; mais tout l'oxyde se précipite si l'on porte le mélange à l'ébullition.

L'acide sulfhydrique est sans action sur les sels de sesquioxyde. Les hydrosulfates donnent un précipité noir avec les sels de protoxyde, avec les sels de sesquioxyde le précipité obtenu est de l'hydrate de sesquioxyde gris-verdâtre. Ce dernier, fondu avec du nitre et du carbonate de soude, se convertit en chromate alcalin qui se dissout dans l'eau en lui communiquant une couleur jaune.

Au chalumeau, dans la flamme extérieure, les sels de chrome donnent avec le borax une perle transparente colorée en vert émeraude.



CHAPITRE TRENTE-HUITIÈME.

COBALT. — NICKEL.

Cobalt. — Oxydes. — Chlorures. — Smalt ou bleu d'azur. — Bleu Thenard. — Azotate et sulfate de cobalt. — Sels ammoniaco-cobaltiques. — Caractères distinctifs des sels de cobalt. — Nickel. — Oxydes. — Chlorure. — Alliages. — Caractères distinctifs des sels de nickel.

COBALT. Éq. = 29,5 ou 368,75.

§ 769. Isolé par Brandt en 1733, le cobalt se prépare, dans les laboratoires, en réduisant l'oxyde de cobalt par du poussier de charbon. Le métal que l'on obtient dans ce cas contient du carbone en combinaison; pour l'avoir pur, on emploie l'oxalate de cobalt que l'on chauffe à une très-haute température dans un petit creuset de porcelaine placé lui-même dans un creuset de terre entouré d'argile. L'oxalate se décompose en acide carbonique qui se dégage, et en cobalt métallique qui se rassemble au fond du creuset sous la forme d'un culot :



On obtient encore le cobalt pur en réduisant l'oxyde de cobalt par l'hydrogène; il est alors sous la forme d'une poudre noire pyrophorique.

§ 770. Le cobalt est un métal d'un gris d'acier clair, semblable à l'argent quand il est poli, peu malléable, fusible à une température voisine de celle du fer. Sa densité est représentée par 8,5.

L'air et l'eau sont sans action sur le cobalt à la température ordinaire; chauffé au rouge, il s'oxyde à l'air et brûle dans l'oxygène avec une flamme rouge.

Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent lentement avec dégagement d'hydrogène. L'acide azotique l'attaque avec énergie.

PROTOXYDE DE COBALT. Éq. = 37,5 ou 468,75.

§ 771. On le prépare en chauffant le cobalt métallique au contact de l'air, ou mieux en versant de la potasse caustique dans la dissolution d'un sel de cobalt; le précipité, lavé d'abord avec soin, est soumis ensuite à la calcination en vases clos. Cet oxyde est de couleur gris-cendré; il absorbe l'oxygène quand on le chauffe au contact de l'air, et forme un oxyde intermédiaire qui peut être représenté par la formule



correspondant à l'oxyde de fer magnétique.

L'oxyde de cobalt se dissout dans les acides et forme des sels colorés en rouge. Sa composition est exprimée par la formule



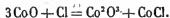
L'oxyde de cobalt s'unit avec les alcalis et les oxydes métalliques; lorsqu'on le chauffe au creuset d'argent avec de la potasse, on obtient un composé d'un beau bleu que l'eau détruit complètement.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque le dissolvent en prenant une couleur d'un jaune rougeâtre.

Il est employé dans les arts pour la coloration des verres et la décoration des poteries.

SESQUIOXYDE DE COBALT. Éq. = 83 ou 1037,5.

§ 772. Ce composé s'obtient à l'état d'hydrate en faisant réagir l'hypochlorite de potasse sur l'hydrate de protoxyde de cobalt récemment précipité. On peut également le préparer en faisant passer un courant de chlore à travers de l'hydrate de protoxyde de cobalt tenu en suspension dans l'eau. Il se forme à la fois du chlorure et du sesquioxyde de cobalt:



Des lavages entraînent le chlorure et laissent l'oxyde à l'état de pureté.

A l'état anhydre il est noir. La chaleur le décompose en le transformant en oxyde salin Co^2O^4 . On l'obtient, d'après M. Becquerel,

sous forme de cristaux bien déterminés en maintenant le protoxyde en fusion pendant longtemps au contact de la potasse caustique.

C'est une base faible qui se dissout dans quelques acides, et notamment dans l'acide acétique, en produisant des liqueurs brunes que la plus légère chaleur décompose. Dans ce cas, de l'oxygène se dégage et l'on obtient finalement un sel de protoxyde.

CHLORURE DE COBALT. Éq. = 65 ou 812,5.

§ 773. On le prépare en faisant bouillir du cobalt métallique ou de l'oxyde de cobalt avec de l'acide chlorhydrique concentré. La dissolution rouge cristallise en petits cristaux grenats; ces cristaux, chauffés légèrement, deviennent d'un beau bleu pour reprendre ensuite leur couleur primitive par le refroidissement. Lorsqu'on écrit avec une dissolution étendue de chlorure de cobalt, les caractères laissent en séchant, sur le papier, une trace rose, à peine visible; vient-on à les chauffer avec précaution, ils apparaissent aussitôt colorés en bleu foncé. Cette propriété permet d'employer le chlorure de cobalt comme encre sympathique. Ce changement de couleur tient probablement à quelques cas d'isomérisie; ce qu'il y a de certain, c'est que si l'on introduit des cristaux rouges dans un tube scellé à la lampe et qu'on les chauffe légèrement, ils prennent une couleur d'un bleu magnifique sans qu'il se condense la moindre gouttelette d'eau dans la partie froide du tube, ce qui exclut toute hypothèse de déshydratation.

La composition du chlorure de cobalt est exprimée par la formule



Le chlorure de cobalt absorbe le gaz ammoniac sec et forme un composé représenté par la formule



SMALT, OU BLEU D'AZUR.

§ 774. La principale application de l'oxyde de cobalt est la fabrication du *smalt*, sorte de verre bleu qu'on obtient au moyen du minerai de cobalt, combinaison de ce métal avec de l'arsenic et du soufre, et qui contient en outre une certaine proportion de nickel. A cet effet, on commence par griller l'arséniosulfure de

cobalt naturel afin d'en séparer la majeure partie de l'arsenic par volatilisation. Le résidu provenant de ce grillage est mélangé d'une manière intime avec du sable blanc et du carbonate de potasse, puis fondu. Il se dépose au fond du creuset une matière d'apparence métallique qui porte le nom de *speiss*; c'est un composé d'arséniures de nickel et de fer. Ce produit est surnagé par une matière vitreuse de couleur bleue. On bocarde ce verre après refroidissement, puis on le broie entre deux meules, après quoi l'on met en suspension dans l'eau la poussière qui en résulte; suivant le temps plus ou moins long que la matière reste en suspension, on obtient une poudre plus ou moins fine présentant une couleur bleue d'autant plus claire, qu'elle est plus ténue.

On emploie ce bleu (comme émail) dans la peinture sur porcelaine; il peut supporter une température très-élevée sans éprouver d'altération. On s'en sert également dans la fabrication du papier pour donner une teinte bleuâtre à la pâte; on produit ainsi ce qu'on appelle l'*azurage du papier*.

BLEU DE COBALT, OU BLEU THENARD.

§ 775. On prépare encore à l'aide de l'oxyde de cobalt une matière colorante bleue connue sous le nom de *bleu Thenard*, en opérant de la manière suivante : On verse une dissolution de phosphate de potasse dans la dissolution d'un sel de cobalt, puis on mêle intimement le précipité bleu de phosphate de cobalt avec un volume huit fois plus considérable d'alumine gélatineuse, on sèche ensuite le mélange, on le calcine enfin avec précaution. On obtient de la sorte une poudre d'un très-beau bleu, dont on peut relever la teinte en opérant la calcination au sein de l'oxygène, résultat auquel on parvient en plaçant un peu d'oxyde de mercure au fond du creuset.

Cette couleur est employée dans la peinture.

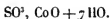
AZOTATE DE COBALT. Éq. = 91,5 ou 1143,75.

§ 776. Ce sel s'obtient en dissolvant l'oxyde dans l'acide azotique. La dissolution abandonne par l'évaporation des cristaux rouges déliquescents dont la composition est représentée par la formule

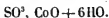


SULFATE DE COBALT. Éq. = 77,5 ou 968,75.

§ 777. Ce composé s'obtient en dissolvant l'oxyde de cobalt dans l'acide sulfurique. A la température ordinaire, il cristallise avec 7 équivalents d'eau; sa composition est exprimée par la formule



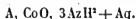
Il est isomorphe avec le sulfate de fer. Vers la température de 30 degrés, il cristallise avec 6 équivalents d'eau. Il a pour formule



Sous cette forme, il est isomorphe avec le sulfate de magnésie.

En versant dans la dissolution des sels précédents une dissolution d'un carbonate alcalin, on obtient un précipité rose d'hydrocarbonate de cobalt.

§ 778. Il résulte d'un travail considérable de M. Fremy que les sels de cobalt traités par un excès d'ammoniaque à l'abri de l'oxygène ou de l'air se combinent avec cet alcali pour former une première série de composés qu'il désigne sous le nom de *sels ammoniacal-cobaltiques* et qui paraissent résulter de la combinaison d'un équivalent du sel de cobalt avec trois équivalents d'ammoniaque. Ces sels sont stables lorsqu'ils sont secs ou qu'ils se trouvent en présence d'un excès d'ammoniaque, mais l'eau pure les décompose immédiatement avec effervescence, dégage de l'ammoniaque et produit un dépôt vert de sous-sel de protoxyde de cobalt. Leur composition est exprimée par la formule générale



Lorsqu'on fait agir l'oxygène sur les sels précédents, ce gaz est absorbé rapidement, et l'on peut obtenir quatre séries nouvelles de composés que M. Fremy désigne sous le nom de *sels ammoniacal-cobaltiques suroxygénés*, parce que tous ces sels contiennent plus d'oxygène que le protoxyde de cobalt. Il admet que les bases de ces sels renferment tout à la fois les éléments de l'ammoniaque et des oxydes de cobalt ayant pour formule



Ces sels sont tous décomposés par l'action des alcalis; mais la

décomposition ne se manifeste que lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition; il se produit alors de l'ammoniaque, du sesquioxyde de cobalt hydraté et dans quelques cas de l'oxygène : ces sels paraissent donc renfermer des bases quaternaires formées de cobalt, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote. Dans certains cas, ces bases ont pu être isolées, dans d'autres le groupement se détruit lorsqu'on essaye de le retirer de la combinaison saline dans laquelle il se trouvait engagé. Que ces bases complexes soient stables ou non, elles n'en présentent pas moins les caractères si curieux des bases ammoniaco-métalliques.

Les bases ammoniaco-cobaltiques sont-elles formées par la combinaison de l'ammoniaque avec les différents oxydes de ce métal, ou bien doit-on les considérer comme dérivant de la molécule d'ammoniaque dans laquelle une portion de l'hydrogène aurait été remplacée par des quantités équivalentes de cobalt et du groupement hypothétique AzH^4 ?

Cette dernière hypothèse rapprocherait ces curieux produits de ceux qu'a récemment étudiés M. Hofmann sous le nom de *bases polyammoniques*; ces composés viendraient alors se placer à côté des sels ammoniaco-platiniques si bien étudiés par MM. Gros, Reizet, Peyrone, etc., sur lesquels je donnerai quelques détails à l'époque où je tracerai l'histoire de ce métal.

CARACTÈRES DES SELS DE COBALT.

§ 779. Les sels de cobalt sont généralement colorés en rouge groseille ou fleur de pêcher.

La potasse ou la soude, versées dans leurs dissolutions, déterminent la formation d'un précipité bleu-lavande. L'ammoniaque ne précipite pas les dissolutions qui renferment un excès d'acide : il se forme, dans ce cas, un sel double ammoniacal indécomposable par un excès d'ammoniaque. Les carbonates alcalins donnent un précipité rose de carbonate, le cyanoferrure de potassium un précipité vert-grisâtre. L'hydrogène sulfuré n'exerce aucune action sur les liqueurs acides; les hydrosulfates donnent un précipité noir de sulfure.

Ces sels, chauffés avec le borax au chalumeau, donnent une perle d'une couleur bleue caractéristique.

NICKEL. Éq. = 29,5 ou 368,75.

§ 780. La préparation du nickel est entièrement calquée sur celle du cobalt.

Ce métal, lorsqu'il est pur, est blanc, inaltérable à l'air, malléable, ductile, pouvant se laminier et s'étirer en fils. La densité du métal forgé est de 8,67. Il est presque aussi magnétique que le fer; il perd cette propriété lorsqu'on le chauffe à 350 degrés.

Le charbon, en s'unissant à ce métal, en augmente la fusibilité.

A une très-haute température, le nickel brûle dans l'oxygène.

Il se dissout facilement dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus avec dégagement de gaz hydrogène.

OXYDES DE NICKEL.

§ 781. L'oxygène forme avec le nickel deux oxydes, un protoxyde et un sesquioxyde.

Le *protoxyde de nickel* s'obtient en précipitant une dissolution de nickel par la potasse caustique. A l'état d'hydrate, il présente une coloration vert-pomme; anhydre, il est gris-cendré.

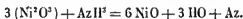
De même que l'oxyde de cobalt, le protoxyde de nickel peut s'unir à plusieurs oxydes métalliques.

Le *sesquioxyde de nickel* se prépare exactement de la même manière que le sesquioxyde de cobalt. Il forme une poudre noire qui se dissout dans l'acide sulfurique avec dégagement d'oxygène et dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore: il appartient donc, comme le sesquioxyde de cobalt, à la classe des oxydes singuliers.

La chaleur le détruit en dégageant de l'oxygène et le ramenant à l'état de protoxyde.

L'ammoniaque le décompose, de l'azote se dégage et le sesquioxyde repasse à l'état de protoxyde.

* Cette réaction peut se formuler de la manière suivante :



Le *chlorure de nickel* peut s'obtenir anhydre soit en faisant passer un courant de chlore sec sur le métal chauffé au rouge, soit en calcinant avec précaution le chlorure hydraté. Ce corps est volatil et se dépose sur les parties froides de l'appareil sous la forme de

belles paillettes jaunes qui présentent la plus grande ressemblance avec l'or mussif.

L'hydrogène le décompose au rouge en produisant une masse cohérente et brillante de nickel métallique. Il absorbe le gaz ammoniac sec en produisant un composé représenté par la formule



Le chlorure hydraté s'obtient en traitant l'oxyde ou le carbonate par l'acide chlorhydrique. L'évaporation de la liqueur fournit des cristaux d'un vert-émeraude qui s'effleurissent à l'air.

ALLIAGES DE NICKEL.

§ 782. Le nickel forme avec les métaux différents alliages dont le plus important est celui que l'on obtient avec le cuivre et le zinc. Ce produit, qu'on connaît depuis longtemps, porte les noms de *maillechort*, de *packfong*, ou d'*argentan*. Ces alliages sont employés à la fabrication de couverts, et d'ornements pour voitures, harnais, etc.; les proportions des métaux employés varient suivant l'usage auquel on les destine. Celui que l'on emploie le plus communément est composé de 3 parties de cuivre, 1 partie de nickel et 1 partie de zinc; il est blanc, malléable et susceptible de prendre un très-beau poli. La presque totalité du nickel retiré de ses minerais est utilisée pour la fabrication de ces différents alliages.

§ 783. Le nickel et le cobalt ont un équivalent qui possède exactement le même poids, et tous deux s'accompagnent constamment dans la nature. Leur protoxyde, insoluble dans la potasse, se dissout facilement dans l'ammoniaque. Ils forment tous deux des sels colorés dont la composition se correspond de la manière la plus complète. Ceux-ci cristallisent avec la même proportion d'eau; de plus, ils ont une grande tendance à former des sels doubles.

Ces sels présentent en outre une analogie manifeste avec ceux que fournit le magnésium.

Le cobalt accompagnant presque constamment le nickel dans ses minerais et réciproquement, on a dû nécessairement rechercher des méthodes propres à opérer la séparation de ces deux métaux. Celles-ci sont très-nombreuses, nous allons les décrire successivement d'une manière sommaire.

M. Laugier conseille de précipiter ces métaux par un carbonate soluble et de faire agir un excès d'acide oxalique sur le dépôt bien lavé; les carbonates sont alors changés en oxalates insolubles. On dissout ces derniers dans un excès d'ammoniaque et l'on abandonne la liqueur au contact de l'air. Le sel de nickel se précipite graduellement sous forme de poudre verte à mesure que l'ammoniaque s'évapore, tandis que le sel de cobalt reste tout entier dans la dissolution qu'il colore en rouge. On sépare finalement les oxydes par la calcination des sels.

La méthode de Philips consiste à dissoudre le mélange des deux oxydes dans une quantité suffisante d'ammoniaque, puis à traiter la dissolution étendue par un grand excès de potasse qui précipite seulement le nickel.

M. H. Rose dissout le mélange des oxydes dans un excès d'acide chlorhydrique, étend d'eau la liqueur, puis y fait passer un courant de chlore jusqu'à complète saturation.

Le chlorure de cobalt passe en entier à l'état de sesquichlorure, tandis que le protochlorure de nickel reste inact. Lorsque cette transformation est complète, on ajoute un excès de carbonate de baryte en poudre qu'on fait digérer dans le liquide pendant douze à vingt heures. Le sesquioxyde de cobalt se précipite et se mêle à l'excès de carbonate de baryte. Le précipité, lavé pendant quelque temps à l'eau froide, est ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique, puis, après en avoir séparé toute la baryte par l'acide sulfurique, on précipite l'oxyde de cobalt par la potasse caustique.

La dissolution dont on a séparé l'oxyde de cobalt présente une couleur d'un vert pur. On élimine, comme précédemment, la baryte au moyen de l'acide sulfurique et l'on précipite l'oxyde de nickel au moyen de la potasse.

M. Liebig a fait connaître un procédé de séparation basé sur la propriété que présente le cyanure double de nickel et de potassium d'être décomposé par les acides étendus, tandis que le composé correspondant du cobalt résiste à leur action.

On verse dans la dissolution saline des deux oxydes du cyanure de potassium jusqu'à ce que le précipité formé primitivement se soit redissous. La liqueur est portée pendant quelques minutes à l'ébullition, puis abandonnée au refroidissement; on la sursature alors par de l'acide sulfurique étendu qui forme un précipité ver-

dâtre. La dissolution renferme tout le cobalt à l'état de cyanure double, et le précipité le nickel.

La méthode de M. Fischer, qui se recommande à la fois par son exactitude et sa simplicité, repose sur l'insolubilité dans l'eau de l'azotite double de cobalt et de potasse et sur la grande solubilité du sel de nickel correspondant. On évapore à siccité la solution saline des deux métaux, on reprend le résidu par une petite quantité d'eau, puis on verse une dissolution concentrée d'azotite de potasse à laquelle on ajoute un excès d'acide acétique. Le cobalt se précipite tout entier sous la forme d'une poudre d'un beau jaune. On jette le précipité sur un filtre, puis on le lave avec de l'eau ammoniacale. Tout le nickel est contenu dans le liquide filtré, d'où on le précipite par la potasse. La composition du sel de cobalt n'offrant pas de résultats constants, on le redissout dans l'acide azotique et l'on dose le cobalt par les procédés ordinaires.

CARACTÈRES DES SELS DE NICKEL.

§ 784. Les sels de nickel sont colorés en vert-émeraude; leur saveur, d'abord sucrée, devient bientôt âcre et métallique.

La potasse ou la soude donnent un précipité vert-pomme lorsqu'on les verse dans la dissolution d'un sel de nickel.

Dans les dissolutions acides, l'ammoniaque ne produit pas de précipité; dans les dissolutions neutres, l'oxyde n'est précipité que partiellement, il se redissout dans un excès du réactif, et la liqueur prend une coloration bleue-violacée.

Avec les carbonates alcalins, il se forme un précipité vert-clair d'hydrocarbonate.

L'hydrogène sulfuré n'exerce aucune action sur des liqueurs acides; dans les liqueurs neutres, le précipité n'est que partiel. Les hydrosulfates alcalins donnent un précipité noir de sulfure hydraté.

Le cyanoferrure de potassium donne un précipité jaune-verdâtre de cyanoferrure de nickel.

Les sels de nickel donnent avec le borax, dans la flamme intérieure, une perle opaque colorée en gris par du nickel métallique; dans la flamme extérieure, la perle présente une couleur d'un jaune foncé tirant sur le brun, qui se décolore presque entièrement par le refroidissement.

CHAPITRE TRENTE-NEUVIÈME.

ZINC. — CADMIUM.

Zinc. — Propriétés principales de ce métal. — Oxyde. — Chlorure. — Bromure. — Iodure. — Sulfate de zinc. — Principes de la métallurgie du zinc. — Caractères des sels de zinc. = Cadmium. — Analogie de ce métal avec le zinc. — Caractères des sels de cadmium.

ZINC. Éq. = 32,75 ou 409,37.

§ 785. La découverte du zinc remonte à une époque assez éloignée; les anciens le faisaient entrer dans la composition de plusieurs alliages.

Ce métal n'existe pas à l'état natif; on le rencontre tantôt uni au soufre, et il constitue alors le minéral connu sous le nom de *blende*; tantôt combiné à l'acide carbonique, et dans ce cas il forme la *calamine*.

Le zinc du commerce n'est pas pur; il contient en proportion assez minime, il est vrai, mais d'une manière assez constante, du fer, du plomb, de l'arsenic, etc., dont on le débarrasse en lui faisant subir une ou plusieurs distillations. Cette opération s'exécute de la manière suivante : On prend un creuset de terre, dont le fond percé d'un trou est muni d'un tube également en terre s'élevant dans l'intérieur du creuset, environ à la moitié. Ce tube traverse le fromage, la grille et le fond du fourneau, puis va se rendre au-dessus d'un vase contenant de l'eau. L'appareil ainsi disposé, le creuset contenant environ la moitié de son volume de zinc, on lute avec soin toutes les jointures et l'on élève la température jusqu'au rouge blanc. Le métal donne alors des vapeurs qui traversent le tube dans lequel elles se condensent en un liquide qui tombe goutte à goutte dans le vase destiné à le recevoir.

Ainsi distillé, le zinc contient encore du plomb que la distillation entraîne toujours, quoique ce métal soit moins volatil que lui. Aussi le meilleur moyen pour obtenir le zinc pur, consiste-t-il

à réduire l'oxyde par le carbone. On fait un mélange intime d'oxyde de zinc et de sucre que l'on soumet à la carbonisation dans un creuset. La matière charbonneuse est introduite dans un tube de porcelaine que l'on chauffe à une température convenable; si l'on a eu soin d'incliner légèrement le fourneau, le métal réduit se volatilise et vient se condenser dans la partie moins chaude du tube, et coule ensuite dans un vase plein d'eau disposé pour le recueillir. Si le tube venait à s'obstruer, il faudrait détacher le métal avec une baguette de verre, ou mieux avec une tige de fer.

§ 786. Le zinc pur possède une couleur bleuâtre. Sa cassure est cristalline. Par un refroidissement lent, il cristallise en groupes de prismes à quatre pans. Suivant M. Nicklès, le zinc peut encore cristalliser sous la forme de dodécaèdres rhomboïdaux qui présentent la plus grande ressemblance avec le cobalt gris.

Cassant à la température ordinaire, il le devient bien davantage encore lorsqu'on le chauffe au-dessus de 200 degrés; il est alors tellement friable, qu'on peut facilement le réduire en poudre par l'action du pilon. Mais, chose remarquable à laquelle on n'eût certes pu s'attendre et d'où dérivent ses nombreuses applications, il jouit d'une très-grande malléabilité lorsqu'on le maintient entre 100 et 150 degrés.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec beaucoup d'éclat en répandant des fumées blanches, phénomène dû à ce que l'oxyde de zinc formé, qui est fixe, se dépose dans la flamme à la manière du noir de fumée dans la flamme de gaz de l'éclairage, et porté à l'incandescence rayonne une vive lumière. La densité du zinc fondu est de 6,86; celle du zinc laminé est 7,21. Il fond entre 450 et 500 degrés, et distille à la chaleur blanche. Le poids de son équivalent est égal à 32,75.

Le zinc est un métal très-oxydable; sa surface se ternit promptement à l'air, mais la couche très-mince d'oxyde qui s'y dépose forme une sorte de vernis qui préserve le reste du métal de l'oxydation.

Le zinc décompose la vapeur d'eau au-dessus de 100 degrés. Il se dissout dans la plupart des acides en dégageant de l'hydrogène. L'attaque est d'autant plus difficile, que le métal se rapproche davantage de l'état de pureté. Les hydrates de potasse et de soude le dissolvent également avec dégagement d'hydrogène; il se forme

alors du zincate de potasse ou de soude. La réaction s'opère même à la température ordinaire, si l'on plonge dans la liqueur une lame de fer en même temps que le zinc.

OXYDE DE ZINC. $\text{Eq} = 40,75$ ou $509,37$.

§ 787. On ne connaît qu'un seul oxyde de zinc. Celui-ci peut s'obtenir soit à l'état anhydre, soit à l'état hydraté. L'oxyde anhydre se prépare en brûlant le métal dans un creuset au contact de l'air ; ce dernier s'enflamme en produisant une matière blanche dont une partie resto attachée au creuset, tandis que l'autre, celle qui provient de l'oxydation des vapeurs du métal, se dégage dans l'atmosphère sous la forme d'une vapeur épaisse, floconneuse, à laquelle les anciens chimistes donnaient le nom de *lana philosophica* ou de *pampholix*. On détache l'oxyde adhérent au creuset pour donner libre accès à l'air, et on le purifie par lévigation pour enlever les parcelles de métal qui, enveloppées par l'oxyde, ont échappé à l'oxydation.

Cet oxyde se prépare plus facilement et dans un état de pureté plus grand en décomposant par la chaleur l'azotate ou l'hydrocarbonate de zinc.

L'oxyde hydraté s'obtient en traitant un sel de zinc en dissolution par une quantité convenable de potasse caustique ; le précipité blanc d'hydrate d'oxyde de zinc que l'on obtient retient toujours une certaine quantité de potasse que les lavages ne peuvent lui enlever.

L'oxyde de zinc pur est parfaitement blanc ; il devient jaune quand on le chauffe, mais il reprend sa couleur primitive par le refroidissement : il se produit donc là une modification dimorphique très-passagère. Il se dissout dans la potasse caustique ; la dissolution évaporée laisse un résidu blanc salin qui attire l'humidité de l'air. La soude et l'ammoniaque caustique se comportent de même.

Depuis quelque temps on le prépare en très-grande quantité dans les arts par la combustion directe du métal à l'air. On en consomme, en effet, aujourd'hui d'assez fortes proportions pour la peinture à l'huile, pour remplacer la céruse ; il s'incorpore moins bien aux huiles que cette dernière, mais il présente l'avantage de ne pas noircir sous l'influence des émanations sulfureuses.

CHLORURE DE ZINC. Éq. = 68,25 ou 853,12.

§ 788. Le zinc se dissout rapidement dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène. Si, lorsque la dissolution du métal est completé, on soumet la liqueur à l'évaporation, on obtient finalement une matière fusible présentant la consistance du beurre, ce qui lui fit donner autrefois le nom de *beurre de zinc*. Si l'évaporation n'est pas poussée trop loin, ce composé cristallise. L'alcool et l'eau le dissolvent en forte proportion. A chaud, il s'établit entre le chlorure de zinc et l'alcool une réaction qui donne naissance à divers produits au nombre desquels figure l'éther des pharmacies.

Le chlorure de zinc est l'un des produits les plus solubles et les plus déliquescents que l'on connaisse.

Le chlorure de zinc fond à 250 degrés; on peut l'échauffer jusqu'à 400 sans qu'il donne des vapeurs sensibles. Cette propriété permet de l'employer pour former des bains destinés à chauffer des corps à une température élevée et fixe.

La composition du chlorure de zinc est représentée par la formule



L'oxyde et le chlorure de zinc s'unissent en plusieurs proportions pour former des composés parfaitement définis.

BROMURE DE ZINC. Éq. = 112,75 ou 1409,37.

§ 789. Ce composé s'obtient en faisant arriver des vapeurs de brome sur du zinc chauffé au rouge. On pourrait également le préparer en dissolvant l'oxyde dans l'acide bromhydrique.

Ce composé possède, à la manière des produits solubles du zinc, une saveur sucrée et astringente. Il est très-déliquescent et presque incristallisable. Il fond au rouge en produisant un liquide incolore qu'une chaleur plus considérable volatilise sous forme de vapeurs blanches. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Sa composition est exprimée par la formule



IODURE DE ZINC. Éq. = 159,75 ou 1996,87.

§ 790. Cet iodure s'obtient facilement en triturant sous l'eau de l'iode et du zinc et s'aidant d'une douce chaleur. La réaction est complète lorsque le liquide est décoloré. On fait évaporer la liqueur, et lorsque l'eau s'est entièrement dégagée, l'iodure fond et donne des vapeurs qui se condensent sur les parois froides du vase distillatoire sous la forme de beaux prismes. L'air décompose la dissolution de l'iodure et met de l'iode en liberté.

La composition de l'iodure de zinc est représentée par la formule



§ 791. Le zinc forme avec le méthyle et l'éthyle des composés volatils très-intéressants dont on doit la découverte à M. Franckland. Ces composés, qui prennent naissance dans l'action réciproque du zinc et des iodures de méthyle et d'éthyle dans des tubes scellés à la lampe, sont représentés par les formules



et



Je reviendrai sur ces corps avec beaucoup de détails dans un chapitre tout spécial consacré à l'étude des radicaux organo-métalliques.

SULFURE DE ZINC. Éq. = 48,75 ou 609,37.

§ 792. Le soufre forme avec le zinc une combinaison correspondant au chlorure.

On l'obtient anhydre en distillant à plusieurs reprises un mélange de fleur de soufre et d'oxyde de zinc. Le sulfure hydraté prend naissance dans l'action réciproque d'un sel de zinc soluble et d'un sulfure alcalin.

Sa composition est exprimée par la formule



Le sulfure de zinc s'unit à l'oxyde pour former plusieurs composés à proportions définies.

PHOSPHURE DE ZINC.

§ 793. D'après un travail récent de M. Vigier, on peut se procurer un phosphure de zinc à proportions définies en faisant réagir la vapeur de phosphore sur des vapeurs de zinc dans un courant d'hydrogène. A cet effet, on introduit dans un gros tube de porcelaine disposé dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère deux nacelles contenant l'une du zinc, l'autre du phosphore, cette dernière étant placée un peu en dehors du fourneau; le tube est traversé pendant toute la durée de l'opération par un courant d'hydrogène sec.

Le zinc étant porté au rouge vif, on chauffe le phosphore à l'aide de quelques charbons pour le vaporiser; à peine les deux vapeurs se rencontrent-elles, qu'une vive réaction se manifeste.

L'appareil étant refroidi, la nacelle qui contenait le zinc renferme une matière grise mamelonnée, très-friable, au milieu de laquelle on distingue des cristaux brillants.

On trouve contre les parois du tube des aiguilles prismatiques très-brillantes, longues de 0^m,01 à 0^m,02, et adhérant fortement au tube. On y trouve également une matière fondue, dense et brillante, dont la cassure est cristalline.

Ces trois produits, qui ne sont autres que des variétés d'une même substance, possèdent une composition identique exprimée par la formule



SULFATE DE ZINC. Éq. = 72,75 ou 1009,37.

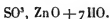
§ 794. Le sulfate de zinc s'obtient en grand en grillant la blende, qui est un sulfure de zinc. Une partie du sulfure se transforme en sulfate, si la température n'a pas été trop élevée. On reprend la masse par l'eau, puis on évapore le liquide jusqu'à ce qu'il cristallise. Ces cristaux sont fondus ensuite dans leur eau de cristallisation. La matière liquide est enfin coulée dans des moules de la forme de briques carrées et livrée dans cet état au commerce. Il est connu sous le nom de *vitriol blanc*.

Dans les laboratoires on prépare le sulfate de zinc en traitant le zinc métallique par l'acide sulfurique étendu d'eau; le sulfate ob-

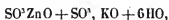
tenu n'est ordinairement pas pur, il contient presque toujours une petite quantité de fer que renfermait le métal. Pour l'en débarrasser et obtenir du sulfate pur, on sature la solution du sulfate avant de l'évaporer par du chlore, puis on la fait digérer à une douce chaleur avec du carbonate de zinc jusqu'à disparition complète de l'odeur de cette substance; le liquide filtré, puis évaporé, laisse déposer des cristaux de sulfate de zinc pur.

Le sulfate de zinc cristallise en prismes incolores. Le sel cristallisé à froid contient 7 équivalents d'eau dont 6 se dégagent quand on le chauffe au-dessus de 100 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule



Le sulfure de zinc forme avec le sulfate de potasse un composé représenté par la formule



1 équivalent de sulfate alcalin remplaçant 1 équivalent d'eau dans le sel primitif.

SOUS-SULFATE DE ZINC.

§ 793. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sulfate de zinc avec du zinc métallique ou de l'oxyde de zinc, il se forme un sous-sel. Le même sel s'obtient lorsqu'on décompose le sulfate neutre à la température du rouge-cerise.

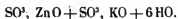
Il se présente sous la forme de paillettes blanches, nacrées, opaques, qui ressemblent au talc ou à l'acide borique. Il est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le dissout beaucoup mieux.

C'est un sel tribasique dont la composition est exprimée par la formule

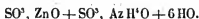


SULFATE DE ZINC ET DE POTASSE.

§ 796. Le sulfate de zinc paraît susceptible de former un grand nombre de sels doubles. Le sel de potasse, qui est isomorphe avec le sulfate ammoniac-magnésien, est représenté par la formule



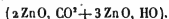
Le sulfate double de zinc et d'ammoniaque est exprimé par une formule analogue



Le sulfate de zinc peut former avec l'ammoniaque, d'après M. Kane, un grand nombre de composés définis. Une chaleur modérée chasse entièrement l'ammoniaque de ces sels et laisse pour résidu le sulfate de zinc parfaitement intact.

CARBONATE ET HYDROCARBONATE DE ZINC.

§ 797. Le carbonate de zinc constitue le minéral connu sous le nom de *calamine*; c'est le minerai de zinc le plus important. Lorsqu'on verse une dissolution d'un carbonate alcalin dans une dissolution de sulfate de zinc, on obtient un précipité gélatineux qui n'est point du carbonate anhydre, mais bien de l'hydrocarbonate, qui a pour formule



EXTRACTION DU ZINC.

§ 798. La plus grande partie du zinc consommé dans les arts s'extrait de la calamine; on en retire une bien moindre quantité de la blende.

La calamine est un carbonate de zinc accompagné d'ordinaire de silicate de zinc et d'oxyde de fer; elle renferme en outre une proportion plus ou moins considérable de gangue. On en distingue deux variétés, l'une blanche et l'autre rouge; la seconde est plus ferrugineuse que la première, mais son traitement est plus facile. La blende est un sulfure de zinc qui renferme du sulfure de fer et des gangues en proportions variables.

Quel que soit celui des deux minerais sur lequel on opère, il faut commencer par lui faire subir un grillage, c'est-à-dire une calcination à l'air. Dans le cas de la blende, ce grillage a pour but de brûler les deux éléments du sulfure et de le ramener à l'état d'oxyde; dans le cas de la calamine, on élimine l'acide carbonique, on transforme ainsi le carbonate en oxyde, et par suite de ce dégagement gazeux on rend la matière plus friable, et par conséquent plus facile à pulvériser.

Une fois qu'on s'est procuré de l'oxyde de zinc par ce premier traitement, il suffit, pour en opérer la réduction, de le mêler intimement avec du charbon et de soumettre ce mélange à l'action d'une température élevée; il se dégage ainsi de l'oxyde de carbone et des vapeurs de zinc qu'on peut condenser dans des appareils convenablement disposés.

Le principe de l'extraction du zinc est, comme on voit, des plus simples; quant aux procédés d'extraction employés dans les usines, ils se ramènent à deux principaux qu'on désigne sous les noms de procédés *per ascensum* et *per descensum*; nous allons les indiquer d'une manière sommaire.

§ 799. En Belgique, où l'on suit la première méthode, on introduit le mélange dans des cylindres de terre fermés à un bout, de 1 mètre environ de longueur et 0^m,15 de diamètre intérieur. On engage dans chacun de ces tubes (*fig. 198*) un tuyau conique

Fig 198

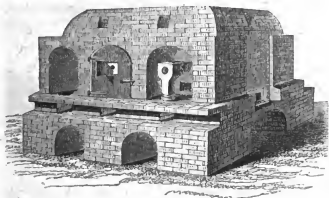


en fonte de 0^m,40 de longueur qui fait fonction de récipient et dans lequel vient s'emboîter un autre tuyau conique en tôle de plus petite dimension, dont l'extrémité ne présente qu'une ouverture de 0^m,02. Le cylindre étant fortement chauffé, les matières réagissent l'une sur l'autre, l'oxyde de carbone se dégage dans l'atmosphère, et les vapeurs de zinc viennent se condenser dans les tuyaux coniques qui sortent du fourneau. On dispose quatre douzaines de ces appareils sur huit rangées dans le sens de la hauteur du four; on accole souvent l'un à l'autre quatre de ces fours. A l'aide de cette disposition, chaque opération fournit une assez forte proportion de métal.

En Silésie, le cylindre de terre se trouve remplacé par un moufle en semblable matière (*fig. 199*) de 1^m,40 environ de long, 0^m,55 de haut et de 0^m,22 de large. La face antérieure de ces mouffles est percée de deux ouvertures. L'ouverture inférieure, qui

sert à retirer le résidu de la distillation, demeure fermée pendant

Fig. 199

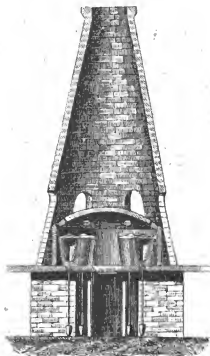


l'opération; on se sert, à cet effet, d'un tampon d'argile qu'on lute exactement. Dans l'ouverture supérieure, on engage un tube en terre coudé à angle droit et muni d'une ouverture par laquelle on peut introduire le mélange de charbon et de minerai. Cette ouverture est fermée, pendant la durée de la distillation, par un bouchon d'argile; c'est par ce tuyau coudé que se dégagent les vapeurs de zinc qu'on recueille dans des condenseurs.

Dans les appareils que nous venons d'indiquer, les vapeurs de zinc sont forcées, en abandonnant la masse d'où elles se dégagent, de se volatiliser; de là le nom de procédé *per ascensum*, par lequel on les désigne.

En Angleterre, on suit une méthode toute différente. On introduit le mélange dans un creuset de terre dont le fond est percé d'un trou dans lequel vient s'engager un tuyau de fer (*fig. 200*), qui traverse un trou ménagé dans la sole du four et va déboucher à l'extérieur. On bouche l'ouverture supérieure du tube avant le chargement au moyen d'un tampon de bois qui devient assez poreux en se carbonisant pour laisser passer la vapeur de zinc tout en retenant le minerai. Chacun de ces creusets est muni d'un couvercle qu'on lute avec de l'argile, de manière à former une fermeture très-exacte. Le zinc se condense dans le tube de fer et vient se rendre sous forme de gouttelettes dans un récipient plein d'eau disposé au-dessous.

Fig. 200.



CARACTÈRES DES SELS DE ZINC.

§ 800. Les sels de zinc sont incolores quand les acides qui entrent dans leur composition ne sont pas colorés. Leurs dissolutions donnent avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des précipités blancs solubles dans un excès du réactif.

Les carbonates alcalins donnent des précipités blancs d'hydrocarbonate. Le prussiate de potasse donne également un précipité blanc de cyanoferrure de zinc.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur les sels acides. Les hydrosulfates donnent un précipité blanc caractéristique, insoluble dans un excès de réactif, mais que les acides azotique et chlorhydrique, même très-dilués, redissolvent avec la plus grande facilité.

Dans la flamme intérieure du chalumeau les sels de zinc don-

hient avec le carbonate de soude un enduit jaune tant qu'il est chaud, mais qui devient blanc après le refroidissement. Humectés d'azotate de cobalt, ils donnent, lorsqu'on les chauffe au rouge, une matière verte.

CADMIUM. Éq. = 56 ou 700,0.

§ 801. À côté du zinc vient se placer un métal qui l'accompagne presque constamment dans ses minerais, auquel on a donné le nom de *cadmium*. De même qu'on rencontre rarement du minerai de cobalt exempt de nickel et de minerais de fer exempts de manganèse, de même on trouve rarement des minerais de zinc dépourvus de cadmium. Néanmoins, ce métal ne s'y rencontre d'ordinaire qu'en proportions très-faibles. Comme de ces deux métaux le cadmium est le plus volatil, il s'ensuit que dans le traitement métallurgique du zinc ce métal se dégage le premier et vient brûler à l'air avec les premières portions de zinc distillé. Il se condense ainsi dans les récipients une poussière brunâtre qu'on désigne sous le nom de *cadmie*, renfermant environ 5 pour 100 d'oxyde de cadmium. En redistillant cette poussière avec du charbon et ménageant la température, on obtient du cadmium qui ne renferme que très-peu de zinc; on l'en débarrasse par de nouvelles distillations.

Par ses propriétés physiques, le cadmium vient se placer entre le zinc et l'étain. Plus blanc que le premier, il l'est moins que le second. Il jouit d'une assez grande ductilité et d'une grande malléabilité; on peut l'étirer en fils très-fins et en faire des feuilles très-minces. Sa densité est de 8,7. Il fond au-dessous du rouge. Sa vapeur s'enflamme et brûle avec un vif éclat. La vivacité de la flamme s'explique par les mêmes raisons que nous avons données pour le zinc, § 786.

Il forme un oxyde brunâtre et un sulfure d'un beau jaune, ce qui le rapproche de l'étain; mais l'oxyde est soluble dans l'ammoniaque, et le sulfure est complètement insoluble dans les dissolutions de sulfures alcalins, ce qui le fait incliner vers le zinc.

§ 802. Les sels de cadmium sont incolores; la plupart cristallisent avec facilité. La potasse et la soude font naître dans leurs dissolutions des précipités qu'un excès de réactif ne redissout pas. L'ammoniaque y produit le même précipité, mais un excès de réactif le redissout.

Les carbonates de potasse et de soude donnent un précipité de carbonate insoluble dans un excès de réactif et même dans un excès de carbonate d'ammoniaque. L'acide sulfhydrique et les sulfhydrates donnent un précipité jaune de sulfure insoluble dans un excès de réactif.

Ce métal sert, en quelque sorte, d'intermédiaire entre ceux qui vont suivre et qui sont tous précipités par l'acide sulfhydrique, et ceux qui le précèdent et qui ne jouissent pas de cette propriété.



CHAPITRE QUARANTIÈME.

ÉTAÏN.

Étain. — Propriétés principales de l'étain. — Oxydes. — Protoxyde. — Acides stannique et métastannique — Combinaisons de l'étain avec le soufre. — Protosulfure. — Bisulfure, ou or mussif. — Combinaisons de l'étain avec le chlore, le brome et l'iode. — Protochlorure et bichlorure. — Protobromure et bibromure. — Protoiodure et bi-iodure. — Alliages de l'étain. — Principes de la métallurgie de l'étain. — Caractères des sels de protoxyde et de bioxyde d'étain.

ÉTAÏN. Éq. = 59 ou 737,5.

§ 803. L'étain est un des métaux les plus anciennement connus ; on le rencontre dans la nature à l'état d'acide stannique associé d'ordinaire à l'arsenic, au cuivre, au zinc, etc.

L'étain du commerce, à l'exception de celui de Malacca, contient toujours de petites quantités de métaux étrangers ; pour l'obtenir pur, on le traite par l'acide azotique qui le transforme en acide stannique insoluble, tandis que les métaux étrangers se changent en azotates solubles. On lave l'acide stannique d'abord avec de l'acide chlorhydrique qui enlève les dernières traces des métaux étrangers, puis avec de l'eau pure pour le débarrasser de l'acide excédant ; on le calcine enfin avec du flux noir dans un creuset basqué.

§ 804. L'étain pur est blanc argentin, il est très-malléable, aussi peut-on le réduire en feuilles très-minces par le battage. Ce métal est doué d'une très-grande mollesse, aussi ne possède-t-il aucune sonorité. Il possède une certaine odeur caractéristique qui rappelle celle du poisson gâté, surtout s'il a été chauffé et frotté entre les doigts.

Il fait entendre, lorsqu'on le ploie, un cri particulier qui lui a fait donner le nom de *cri de l'étain*. Ce phénomène tient à ce que

les cristaux qui composent la masse exercent l'un sur l'autre un certain frottement qui détermine la production de ce bruit. Lorsque l'on courbe plusieurs fois une tige d'étain à la même place, il finit par s'échauffer d'une manière très-sensible à la main.

L'étain fond à 228 degrés, c'est-à-dire à une température inférieure à celle de la décomposition de la cellulose, aussi peut-on déterminer sa fusion dans une feuille de papier, à la condition de l'employer en lames minces. Chauffé à la chaleur blanche, il répand de légères vapeurs. Il cristallise par un refroidissement lent; on peut mettre en évidence sa forme cristalline en attaquant par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique étendu d'eau la surface lisse de l'étain fondu; les cristaux présentent l'aspect de l'eau congelée sur les vitres. On utilise cette propriété dans la fabrication du moiré métallique. On peut se procurer des cristaux très-discernables en faisant refroidir lentement l'étain fondu et en décantant la partie non solidifiée; ce sont des prismes à base carrée. On peut, en changeant les conditions de la cristallisation, l'obtenir encore à l'état de cubes, forme incompatible avec la précédente.

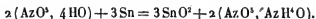
Par voie galvanique, on l'obtient sous la forme de longs prismes brillants. Il suffit, pour cela, d'introduire dans un verre à pied une dissolution saturée de protochlorure d'étain sur laquelle on verse avec précaution de l'eau pure pour éviter leur mélange, et plongeant une lame d'étain dans la liqueur.

L'étain, étant très-malléable, ne saurait être réduit en poudre par la trituration; pour l'obtenir sous cette forme, on l'amène à une température à peine supérieure à celle de sa fusion, on le coule dans une boîte à savonnette et on l'agite fortement jusqu'à ce qu'il soit refroidi. On obtient de la sorte une poudre dont on sépare les parties les plus ténues au moyen de la lévigation.

L'air est sans action sur l'étain à la température ordinaire; à la chaleur blanche, ce métal y brûle avec une flamme blanche en produisant de l'acide stannique.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus attaquent l'étain en dégageant de l'hydrogène. L'acide sulfurique concentré et chaud l'attaque vivement avec dégagement d'acide sulfureux, il se forme du sulfate d'étain. L'acide azotique concentré forme de l'acide métastannique, il se dégage du bioxyde d'azote qui se transforme à l'air en vapeurs rutilantes; l'acide étendu se comporte

d'une tout autre façon, on n'observe alors aucun dégagement gazeux; il se forme, dans cette circonstance, de l'azotate d'ammoniaque qui reste en dissolution dans la liqueur. La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation



Lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de potasse caustique, il s'y dissout en produisant du métastannate de potasse.

Les corps comburants, tels que le nitre, attaquent vivement l'étain à l'aide de la chaleur; dans ce cas, il se forme du métastannate de potasse.

L'étain s'unit directement au soufre, au phosphore, au chlore, au brome, etc., ainsi qu'à plusieurs métaux.

L'étain du commerce est généralement souillé par des métaux étrangers. Les marchands apprécient le degré de pureté de ce métal en le fondant à une douce chaleur et examinant l'aspect de sa surface au moment de sa solidification; le plus pur est celui qui présente le moins d'indices de cristallisation; lorsqu'il présente au contraire des ramifications cristallines, on peut être assuré qu'il renferme des métaux étrangers.

L'étain forme avec l'oxygène deux combinaisons bien définies :

- 1°. Un protoxyde..... SnO ;
- 2°. Un bioxyde ou acide stannique. SnO^2 .

PROTOXYDE D'ÉTAIN. Éq. = 67 ou 837,5.

§ 805. Les recherches de M. Fremy démontrent que l'oxyde d'étain peut exister sous trois modifications différentes, savoir : à l'état noir, à l'état brun et à l'état rouge.

L'oxyde d'étain noir s'obtient en faisant bouillir du protoxyde d'étain avec une dissolution étendue de potasse. Lorsque la dissolution est arrivée à un état de concentration convenable, il se précipite de petits cristaux noirs de protoxyde d'étain anhydre, qui sont d'autant plus volumineux, que la déshydratation s'est opérée plus lentement; le passage de l'état amorphe à l'état cristallin n'a nullement modifié la composition de l'oxyde, qui est toujours la même.

Si l'on chauffe cet oxyde à 250 degrés, il décrépité et augmente

de volume sans pour cela changer de poids, en se transformant en lamelles de couleur brun-olivâtre.

Oxyde d'étain brun. — Lorsque l'on fait bouillir de l'oxyde d'étain hydraté avec de l'ammoniaque, les flocons blancs se transforment en cristaux lamelleux de couleur olive, identiques à ceux qui proviennent de la décrépitation des cristaux noirs.

Oxyde d'étain rouge. — On obtient une nouvelle modification du protoxyde d'étain en précipitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque en excès, et faisant bouillir pendant quelques secondes le précipité obtenu, en ayant soin de conserver un excès d'ammoniaque. En évaporant une petite quantité de ce précipité et le desséchant lentement en présence du sel ammoniac formé, il prend une belle coloration rouge qui ressemble au minium. Il est bon, pour obtenir cette modification, de n'opérer que sur de petites quantités à la fois.

Suivant M. Roth, l'hydrate de protoxyde d'étain dissous dans un léger excès d'acide acétique d'une densité de 1,06 s'en sépare entre 50 et 60 degrés sous la forme de petits grains cristallins très-denses, d'une couleur rouge-foncé.

BIOXYDE D'ÉTAIN. Éq. = 75 ou 937,5.

§ 806. Le bioxyde d'étain constitue deux modifications polymériques dont nous trouverons de nombreux exemples lorsque nous nous occuperons de l'étude des matières organiques, elles se distinguent nettement l'une de l'autre par leurs propriétés chimiques. La première, à laquelle on donne le nom d'*acide métastannique*, s'obtient par la réaction de l'acide azotique sur l'étain; la seconde, qu'on désigne sous le nom d'*acide stannique*, s'obtient en décomposant le bichlorure d'étain par un carbonate alcalin.

ACIDE MÉTASTANNIQUE.

§ 807. Quand on verse de l'acide azotique sur de l'étain en grenailles, une action très-vive se manifeste, d'abondantes vapeurs rutilantes se dégagent, et l'on obtient une poudre blanche pesante, complètement insoluble dans un excès d'acide; ce précipité lavé constitue l'acide métastannique.

A cet état, l'acide métastannique est hydraté. Sa composition

est exprimée, d'après M. Fremy, par la formule



Exposé pendant quelque temps à 100 degrés, il perd la moitié de son eau.

Dissous dans la potasse ou la soude, il forme un sel qui, traité par un acide, laisse précipiter de l'acide métastannique gélatineux présentant des caractères différents de ceux de l'acide avant sa dissolution. Cet acide, en effet, diffère de celui qu'on obtient par l'action directe de l'acide azotique sur l'étain, en ce qu'il est devenu soluble en toutes proportions dans l'ammoniaque. Cette modification est due à la fixation d'une certaine quantité d'eau, car l'acide métastannique soluble dans l'ammoniaque devient insoluble dans ce liquide si on le dessèche même à la température ordinaire. On obtient un résultat semblable en le maintenant en ébullition pendant quelque temps dans l'eau. Les sels formés par ces deux modifications de l'acide métastannique ont la même composition.

L'acide métastannique, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, s'y dissout en donnant une combinaison soluble dans l'eau et l'alcool; la dissolution dans l'eau laisse déposer de l'acide métastannique quand on la fait bouillir.

MÉTASTANNATES.

§ 808. Les métastannates de potasse, de soude et d'ammoniaque s'obtiennent en traitant directement l'acide par la base. Ces sels sont solubles dans l'eau et affectent l'état gélatineux, ils sont précipités par l'alcool de leur dissolution aqueuse; lorsqu'on les chauffe, ils se décomposent, et si l'on reprend par l'eau le produit de la décomposition, celle-ci retient la matière alcaline, tandis que l'acide métastannique se sépare à l'état insoluble.

Lorsqu'on met de l'acide métastannique en contact avec du protochlorure d'étain, on obtient un précipité jaune qui, desséché à 140 degrés dans un courant d'acide carbonique, devient d'un brun noirâtre. Ce composé peut être considéré comme un métastannate de protoxyde d'étain.

La composition générale des métastannates est exprimée par la formule



ACIDE STANNIQUE.

§ 809. M. Fremy prépare l'acide stannique en traitant le bichlorure d'étain par le carbonate de chaux, le précipité qui se forme est lavé promptement sur un filtre, puis séché.

L'acide stannique est soluble dans l'acide chlorhydrique et régénère le bichlorure d'étain, ce que ne produit pas l'acide métastannique; il est également soluble dans l'acide sulfurique, et la dissolution portée à l'ébullition se décompose en produisant un précipité blanc d'acide stannique.

L'acide stannique existe également à l'état hydraté. Desséché dans le vide ou à la température de 140 degrés, il se transforme en acide métastannique incapable de se dissoudre dans l'acide chlorhydrique et présentant beaucoup de ressemblance avec l'acide métastannique desséché dans les mêmes circonstances. Dissous dans un alcali, puis précipité par un acide, il devient soluble dans l'ammoniaque, tandis qu'avant sa dissolution dans les alcalis il était insoluble dans ce réactif. Il perd cette propriété si on le fait bouillir.

STANNATES.

§ 810. L'acide stannique forme avec la potasse et la soude des sels qui cristallisent très-facilement. Le stannate de potasse se prépare en calcinant le métastannate de potasse avec un excès d'alcali. La masse, reprise par l'eau, laisse déposer de beaux cristaux de stannate de potasse. On peut encore le préparer en dissolvant dans la potasse l'acide stannique résultant de la décomposition du bichlorure d'étain par le carbonate de chaux, mais dans ce dernier cas il faut employer un excès de potasse.

Desséché dans le vide à la température ordinaire, l'acide stannique présente la composition



La formule générale des stannates est



Si l'on compare entre eux les acides stannique et métastannique, on reconnaît que, bien que ces corps renferment l'oxygène

et l'étain unis dans le même rapport, ils présentent néanmoins des propriétés distinctes l'un de l'autre, et entre autres des capacités de saturation très-différentes. C'est ainsi que le premier sature quatre fois plus de base que le second. L'acide métastannique peut donc être considéré comme de l'acide stannique, dont cinq molécules se seraient condensées en une seule en fixant une quantité quintuple d'eau.

Ces exemples de polymérie sont très-fréquents en chimie organique, et nous aurons fort souvent l'occasion d'en constater de semblables. Pour en rappeler un seul qui vous est déjà familier, n'avons-nous pas vu, § 376, l'acide cyanique et l'acide cyanurique nous offrir une composition identique avec des capacités de saturation et des propriétés essentiellement différentes? N'avons-nous pas vu pareillement qu'on pouvait les transformer l'un dans l'autre avec la plus grande facilité? Il en est de même en ce qui concerne les deux variétés du bioxyde d'étain; en effet, chauffe-t-on fortement un stannate neutre, on le transforme en métastannate avec séparation d'alcali; chauffe-t-on, au contraire, un métastannate alcalin avec un excès de potasse, on le transforme à son tour en stannate.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'ÉTAIN.

§ 811. L'étain forme avec le soufre deux combinaisons, savoir:

Le protosulfure..... SnS , correspondant à SnO ,

Le bisulfure..... SnS_2 , correspondant à SnO_2 .

Le *protosulfure* peut s'obtenir soit en chauffant au rouge dans un creuset de terre un mélange de grenaille d'étain et de soufre, soit en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution de protoxyde d'étain. Dans le premier cas, on obtient une masse d'un gris foncé à texture lamelleuse et à éclat métallique; dans le second, on obtient un précipité chocolat-foncé, complètement dépourvu d'éclat. Un excès d'acide chlorhydrique concentré dissout le protosulfure d'étain très-divisé, une dissolution acide très-étendue n'exerce aucune action : aussi peut-on précipiter entièrement l'étain d'une de ses dissolutions lorsqu'elle est légèrement acide.

Le *bisulfure d'étain* peut s'obtenir soit en faisant passer un cou-

390 COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC LE CHLORE.

rant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution de bichlorure d'étain, soit en dirigeant du gaz sulfhydrique et des vapeurs de bichlorure d'étain à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre : dans le premier cas, il se produit un précipité floconneux, amorphe, d'un jaune clair; dans le second, on obtient des lamelles cristallines très-brillantes, d'un beau jaune d'or. On peut encore préparer cette substance au moyen d'une méthode fort ancienne imaginée par les alchimistes, qui consiste à chauffer dans une fiole à médecine à fond plat un mélange de

Fleur de soufre.....	7 parties,
Sel ammoniac.....	6 parties,

avec un amalgame formé de

Étain.....	12 parties,
Mercure.....	6 parties.

Cet amalgame, auquel on ne donne naissance qu'en vue de rendre l'étain cassant, est finement pulvérisé, puis mêlé d'une manière intime avec la fleur de soufre et le sel ammoniac. Ce mélange est chauffé sur un bain de sable (progressivement jusqu'au rouge);

soufre, du sel ammoniac, du sulfure de mercure et du protochlorure d'étain se subliment sur le dôme et dans le col de la fiole; le bisulfure forme au fond du vase une couche plus ou moins épaisse composée de lamelles minces et flexibles d'un beau jaune d'or. On donne à ce produit le nom d'*or mussif*, d'*or de Judée*. On l'emploie dans la peinture d'ornement pour imiter les reflets du bronze, et dans les cabinets de physico pour frotter les coussins des machines électriques. Il s'unit aux sulfures alcalins, avec lesquels il forme de véritables composés salins, qu'on désigne sous le nom de *sulfostannates*. Le chlorhydrate d'ammoniaque qu'on fait intervenir dans cette préparation empêche, par sa volatilisation, la température de trop s'élever, ce qui détruirait infailliblement le bisulfure.

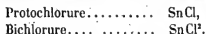
COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC LE CHLORE.

§ 812. Le chlore forme avec l'étain deux combinaisons qui correspondent au protoxyde et au bioxyde.

De même que le bioxyde se comporte avec les oxydes des mé-

taux des premières sections comme un véritable acide, de même le bichlorure agit comme un acide à l'égard des chlorures alcalins.

Ces composés sont représentés par les formules



PROTOCHLORURE D'ÉTAIN. Éq. = 94,5 ou 1181,25.

§ 813. Le protochlorure d'étain s'obtient en dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique concentré; la dissolution saturée est évaporée jusqu'à cristallisation. Les cristaux qui se séparent, et qui tantôt affectent la forme d'octaèdres volumineux, tantôt la forme de lames micacées, sont hydratés; ils ont pour formule



Soumis à la distillation sèche, il se décompose en eau et en acide chlorhydrique : il reste dans la cornue un composé de protochlorure d'étain et d'oxyde; si la température est élevée jusqu'au rouge, le composé se défait à son tour, il distille du protochlorure d'étain et il reste dans la cornue un résidu de protoxyde.

Traité par une petite quantité d'eau, il s'y dissout; si l'on augmente la quantité de ce liquide, il se produit un précipité blanc d'oxychlorure insoluble



Le protochlorure d'étain anhydre est brillant, sa cassure est vitreuse; il brûle dans le chlore sec et se transforme en bichlorure. Il est volatil et distille à une température élevée.

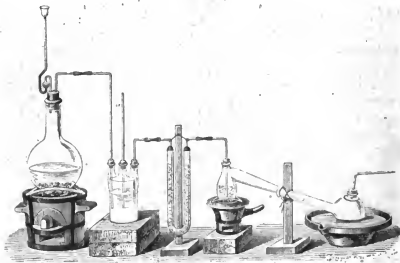
Le protochlorure d'étain possède à un très-haut degré la propriété de réduire les peroxydes à un moindre degré d'oxydation, et quelquefois même à l'état métallique lorsqu'ils sont en combinaison avec les acides : les sels de mercure et d'argent sont dans ce dernier cas; les sels de sesquioxyde de fer et de manganèse sont ramenés à leur minimum d'oxydation : cette propriété le fait employer comme rongeur dans les fabriques de toiles peintes. Supposons, par exemple, qu'on ait teint une étoffe soit en rouille au moyen du peroxyde de fer, soit en solitaire au moyen du sesquioxyde de manganèse : si l'on promène à sa surface un rouleau

recouvert de dessins imprégnés de protochlorure d'étain, ce sel ramènera le fer ou le manganèse au minimum à l'état de composés solubles que des lavages à l'eau pourront facilement entraîner, laissant l'étoffe blanche dans tous les points qui ont été touchés.

BICHLORURE D'ÉTAIN. Éq. = 130,0 ou 1625,0.

§ 814. Ce composé peut s'obtenir par l'action directe du chlore sur l'étain. A cet effet, on introduit de l'étain en grenailles dans une cornue de verre tubulée dont le col vient se rendre dans un récipient qu'on entoure de glace (fig. 201), et l'on fait arriver par

Fig. 201.



la tubulure un courant de chlore sec. L'étain prend feu, s'unit au chlore et se transforme en un liquide jaunâtre qu'une douce chaleur permet de distiller. On le débarrasse du chlore en excès qui le colore, en l'agitant avec de la limaille d'étain et le distillant de nouveau.

On peut se le procurer plus commodément en chauffant, dans une cornue munie d'un ballon tubulé, 5 parties de bichlorure de mercure avec 1 partie d'étain en limaille. On obtient un liquide incolore qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches; c'est cette

propriété qui lui a fait donner le nom de *liqueur fumante de Liebig*, du nom du savant qui en fit la découverte.

Le bichlorure d'étain est un liquide incolore, très-mobile, bouillant à 120 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 9,0, ce qui correspond à 2 volumes de vapeur. Projeté dans l'eau goutte à goutte, il fait entendre un bruit semblable à celui d'un fer rouge qu'on y plonge. Il forme avec ce liquide un composé cristallin qui a pour formule



Par l'action de la chaleur, ce produit se décompose en acide chlorhydrique et en acide métastannique.

Le bichlorure d'étain hydraté s'obtient encore, soit en traitant l'étain par l'eau régale, soit en faisant passer un courant de chlore à travers une dissolution de protochlorure d'étain. Il forme avec un grand nombre de chlorures des combinaisons définies et cristallisables.

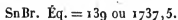
Le bichlorure d'étain anhydre peut absorber de grandes quantités d'acide sulfhydrique, d'ammoniaque et d'hydrogène phosphoré gazeux, avec lesquels il forme des composés parfaitement définis.

Suivant MM. Kuhlmann et Lewy, le bichlorure d'étain peut également former des combinaisons bien déterminées avec un grand nombre de matières organiques.

BROMURES D'ÉTAIN.

§ 813. Le brome forme avec l'étain deux composés qui présentent l'analogie la plus parfaite avec les chlorures.

Le *protobromure* s'obtient en dissolvant l'étain dans l'acide bromhydrique, de l'hydrogène se dégage et le métal disparaît. L'évaporation l'abandonne sous forme de cristaux dont la composition est exprimée par la formule

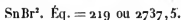


Le *bibromure* s'obtient directement lorsqu'on met le métal en présence des vapeurs de brome. Une action très-vive se manifeste et le métal prend feu.

Ce bromure est cristallin, très-fusible, très-volatil et répand à l'air d'épaisses fumées. L'eau le dissout sans dégager de chaleur

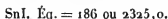
sensible. L'acide sulfurique ne l'attaque pas même à chaud, le bromure fond et se rassemble au-dessous de l'acide en formant une couche huileuse. L'acide nitrique le décompose rapidement.

Sa composition est représentée par la formule



IODURES D'ÉTAIN.

§ 816. Le proto-iodure d'étain s'obtient par double décomposition en versant une dissolution d'iodure de potassium dans une dissolution de protochlorure d'étain. Si les deux produits sont employés en proportions atomiques, l'iodure d'étain se précipite sous la forme de houppes cristallines d'un bel orangé. A peine soluble dans l'eau froide, ce composé se dissout sensiblement dans l'eau bouillante. Les dissolutions bouillantes le laissent déposer par refroidissement sous la forme d'aiguilles groupées en rosace d'une couleur orangée très-éclatante avec des reflets jaunes. Ces cristaux sont anhydres et représentés par la formule

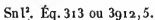


Ce composé forme avec les iodures alcalins des iodures doubles dont la composition est exprimée par la formule générale



Le *bi-iodure* s'obtient en faisant passer des vapeurs d'iode sur de l'étain chauffé. C'est un composé très-fusible dont la poussière présente une couleur jaune-orangé sale. L'eau le décompose en acide iodhydrique et acide stannique; aussi quand on chauffe un mélange d'étain et d'iode en présence de l'eau, n'obtient-on que de l'acide stannique.

Sa composition est représentée par la formule



ALLIAGES.

§ 817. L'étain se combine avec un grand nombre de métaux pour former des alliages; nous n'indiquerons que ceux qui présentent le plus d'intérêt.

L'étain s'amalgame avec le mercure dans la proportion de 3 parties de mercure pour 1 partie d'étain; cet amalgame est employé pour l'étamage des glaces.

L'étain forme avec le cuivre des alliages très-nombreux; celui qui résulte du mélange de 100 parties de cuivre et de 10 parties d'étain sert à la confection des canons. Si l'on augmente la proportion d'étain jusqu'à 20 pour 100, on obtient un alliage plus cassant, mais très-sonore, employé à la fabrication des cloches.

On prépare un autre alliage de cuivre et d'étain qui présente une couleur blanche, et peut acquérir un éclat très-vif par le polissage; il sert à la confection des miroirs de télescope. On y fait entrer une certaine quantité d'arsenic.

Nous reviendrons avec détails sur ces différents alliages lorsque nous nous occuperons de l'étude du cuivre.

Enfin l'étain forme avec le fer une sorte d'alliage présentant une grande importance, c'est le *fer-blanc*.

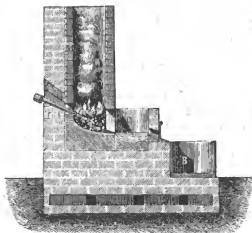
EXTRACTION DE L'ÉTAIN.

§ 818. Le seul minerai d'étain qu'on exploite est le bioxyde. Il est ordinairement accompagné de quelques minéraux métallifères très-denses, et notamment de sulfures et d'oxydes de fer. On commence par le griller. L'oxyde d'étain n'éprouve aucune altération dans cette opération, tandis que les sulfures et les arséniosulfures s'oxydent et se désagrègent. Après ce grillage la matière est bocardée, puis lavée; les matières oxydées se réduisent en poudro fine que les lavages enlèvent, tandis que l'oxyde d'étain reste dans son état primitif. Le minerai se trouve enrichi de la sorte.

Après ce traitement, on fait un mélange de charbon et de minerai qu'on charge couche par couche dans un fourneau à manche M (*fig. 202*), alimenté par une machine soufflante dont la buse traverse la tuyère. L'oxyde de carbone produit par la combustion du charbon réduit l'oxyde d'étain qui se rend dans un premier creuset C avec les scories provenant de la fusion des gangues. Lorsque le creuset est plein de métal fondu, on débouche le trou de coulée pour le faire rendre dans un bassin B où on l'agite avec des ringards de bois vert. La matière organique en se décomposant laisse dégager des gaz qui agitent la masse et font monter à la sur-

face des crasses qu'on enlève au fur et à mesure. Quand la tempé-

Fig. 202.



rature du métal s'approche du point de solidification, on l'enlève avec des poches en fer, puis on le coule dans des moules.

L'étain provenant de ce traitement est soumis à l'opération du raffinage, qui consiste à réchauffer lentement le métal sur la sole d'un four à réverbère. L'étain pur fond le premier et s'écoule en dehors du fourneau, tandis qu'une portion de l'étain combiné aux matières étrangères reste sur la sole à l'état solide. Si cette première liquation ne suffit pas, on répète une ou deux fois cette opération.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXYDE ET DE PEROXYDE D'ÉTAÏN.

§ 819. La dissolution des sels de protoxyde et de peroxyde d'étain présente toujours une réaction acide. Traités par une grande quantité d'eau, ils donnent un précipité blanc qui est un sel basique avec les sels de protoxyde, et de l'acide stannique hydraté avec le perchlorure.

La potasse et la soude produisent un précipité blanc dans l'un et l'autre sel; le précipité, dans les deux cas, est soluble dans un excès de réactif; si l'on fait bouillir la liqueur, il se précipite une

poudre noire dans les sels de protoxyde, et dans les sels de peroxyde il ne se forme aucun précipité.

L'ammoniaque donne un précipité blanc, mais le précipité n'est soluble dans un excès de réactif que dans le cas des sels de peroxyde.

Les carbonates alcalins agissent comme les alcalis caustiques.

Avec les sels de protoxyde, le cyanure jaune de potassium donne immédiatement un précipité blanc; avec les sels de peroxyde, le précipité se forme avec lenteur.

L'hydrogène sulfuré produit un précipité brun dans les sels de protoxyde; il est jaune sale dans les sels de peroxyde et ne se forme que lentement.

Les sulphydrates alcalins donnent un précipité brun-chocolat avec les sels de protoxyde et jaune avec les sels de peroxyde; ces deux précipités sont solubles dans un excès du réactif.

Les sels de mercure sont réduits à l'état métallique par les sels de protoxyde d'étain; les sels de peroxyde sont sans action.

Le chlorure d'or forme dans les sels de protoxyde d'étain un précipité brun d'or métallique; il ne se forme rien dans les sels de peroxyde. Ce dernier réactif permet de distinguer d'une manière bien nette les sels de protoxyde des sels de peroxyde. Au chaluveau, avec du carbonate de soude et du cyanure de potassium ils donnent sur le charbon un globule d'étain facile à reconnaître.

CHAPITRE QUARANTE ET UNIÈME.

URANIUM.

Uranium; extraction et propriétés. — Oxydes. — Protoxyde. — Oxyde salin. — Sesquioxyde. — Protochlorure. — Oxychlorure. — Azotate de sesquioxyde. — Uranyle. — Caractères des sels d'uranium.

URANIUM.

§ 820. En analysant la pechblende, minéral qu'on rencontre abondamment en Bohême, Klaproth obtint en 1789 une substance présentant les caractères des métaux, à laquelle il donna le nom d'*urane*. D'autres chimistes firent connaître, postérieurement à Klaproth, divers procédés de préparation de ce produit, lorsqu'en 1842 M. Peligot démontra que si le corps obtenu par ces méthodes variées présentait les propriétés d'un radical, ce n'était en réalité qu'un composé résultant de l'union de l'oxygène avec un métal véritablement nouveau qu'il désigna sous le nom d'*uranium*. Cette découverte fort remarquable, et sur laquelle je ne saurais trop attirer votre attention, démontre de la façon la plus évidente que certains groupements très-stables peuvent fonctionner à la manière de véritables éléments et jette les doutes les plus sérieux sur la simplicité de quelques-uns de ces êtres nombreux dont nous sommes forcés d'admettre l'existence dans l'état actuel de la science.

M. Peligot obtient l'uranium en décomposant le protochlorure par le potassium; à cet effet, on chauffe doucement dans un creuset de platine un mélange de 2 parties de protochlorure d'uranium et de 1 partie de potassium. La réaction, qui est très-vive, est accompagnée d'une élévation considérable de température. En traitant par l'eau la masse refroidie, le chlorure de potassium se dissout et l'on obtient l'uranium sous forme de poudre noire.

M. Peligot s'est procuré tout récemment ce corps sous forme de

culot fondu, en opérant la réduction à une haute température. A cet effet, on introduit dans un creuset de porcelaine vernissée du sodium, du chlorure de potassium, puis un mélange bien sec de ce sel avec le chlorure d'uranium à décomposer; le creuset, muni de son couvercle, est placé dans un creuset de terre brasqué, qu'on remplit avec du poussier de charbon et qu'on ferme hermétiquement avec son couvercle de terre. L'addition du chlorure de potassium a pour objet de rendre la réaction moins brusque et moins vive. Le creuset est chauffé jusqu'à ce que celle-ci se manifeste : on le porte immédiatement dans un fourneau à vent; on le chauffe au rouge blanc pendant quinze à vingt minutes, et après le refroidissement on trouve dans le creuset une scorie renfermant des globules fondus d'uranium.

§ 821. Ce métal est peu malléable; quoique dur, il est rayé par l'acier. Sa couleur est celle du nickel et du fer. Il prend à l'air une teinte jaunâtre. Chauffé au rouge, il présente subitement une vive incandescence et se transforme en un oxyde noir dont le volume est beaucoup plus considérable que celui du métal employé. Sa pesanteur spécifique est égale à 18,4. C'est le corps le plus dense après l'or, le platine et l'iridium.

L'uranium en poudre brûle au contact de l'air avec un éclat très-vif : la moindre parcelle projetée dans la flamme d'une bougie produit une étincelle brillante au moment où elle arrive dans l'atmosphère échauffée qui entoure la flamme. Ce métal se conserve à l'air sans altération. Il se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les acides dilués; ses dissolutions sont vertes, à moins que l'acide lui-même n'agisse comme oxydant : tel est l'acide azotique qui donne une dissolution jaune d'azotate de peroxyde.

§ 822. Les composés principaux qu'il forme avec l'oxygène sont :

Protoxyde d'uranium...	...	UO,
Oxyde vert-olive...		$U^3O^4 = UO + U^2O^3$,
Peroxyde d'uranium...		U^2O^3 .

Le *protoxyde* est le corps qu'on avait improprement considéré comme un métal et désigné sous le nom d'*urane*. On l'obtient en décomposant par l'hydrogène ou par le charbon l'oxyde vert, le peroxyde ou l'oxalate de peroxyde. Préparé au moyen de ce der-

nier corps par la réduction de l'hydrogène, il est brun et très-pyrophorique.

Il donne naissance à des sels verts. On obtient ce même oxyde à l'état d'hydrate au moyen de l'ammoniaque et de la dissolution de protochlorure d'uranium : le précipité est noir.

L'*oxyde vert-olive* est un oxyde salin, semblable à l'oxyde de fer magnétique. Il se forme soit par l'oxydation du protoxyde au rouge naissant, soit par la calcination du peroxyde.

Le *peroxyde d'uranium* est la base des sels jaunes. Pour obtenir ce corps à l'état d'hydrate, M. Malaguti conseille de traiter l'azotate par l'alcool. La liqueur évaporée à siccité et reprise par l'eau laisse ce corps sous forme d'un précipité d'un beau jaune. D'après M. Jacquelin, on l'obtient à l'état anhydre en calcinant au bain d'huile, à 250 degrés, l'azotate de peroxyde d'uranium, préalablement desséché et réduit en poudre. Cet oxyde joue le rôle d'un acide faible; la dissolution de l'azotate, traitée par un alcali, donne un précipité jaune d'uranate alcalin.

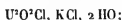
§ 823. *Protochlorure d'uranium*. — Pour produire ce corps, on fait passer un courant de chlore sec sur un mélange de parties égales d'un oxyde quelconque d'uranium et de charbon; ce mélange est introduit dans un tube de verre peu fusible. Le protochlorure, qui est volatil, se condense à une petite distance de la partie chauffée, sous forme d'octaèdres de couleur verte foncée. C'est la découverte de ce corps qui a conduit M. Peligot à constater la présence de l'oxygène dans le corps qu'on considérait avant lui comme étant l'urane métallique. En traitant, en effet, ce prétendu corps simple par le chlore et le charbon, il observa que la formation de ce chlorure était accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Le protochlorure d'uranium est très-déliquescent. Comme le chlorure d'aluminium, il décompose l'eau; la dissolution, qui est verte et qui présente tous les caractères des sels de protoxyde d'uranium, étant soumise à l'évaporation, fournit de l'acide chlorhydrique et laisse l'oxyde comme résidu. Quand on fait passer un courant de chlore sur le protoxyde d'uranium, il se produit un composé chloré dans lequel l'oxygène de cet oxyde se retrouve en totalité; ce chlorure produit en se dissolvant une liqueur jaune qui présente toutes les propriétés des sels formés par le peroxyde.

d'uranium : sa composition est représentée par la formule



Il donne avec le chlorure de potassium un très-beau sel jaune cristallisé dont la composition est exprimée par la formule



avec le sel ammoniac, on obtient un composé semblable ayant pour composition



§ 824. *Azotate de sesquioxyde d'uranium.* — Ce sel cristallise en prismes volumineux d'un beau jaune à reflets verdâtres. Cette même couleur se retrouve dans les différents sels cristallisés ou transparents formés par cet oxyde.

On le prépare au moyen de la *pechblende*, minéral qui renferme 75 à 80 pour 100 d'oxyde d'uranium auquel se trouvent associés bon nombre d'autres corps (*) M. Peligot a fait connaître le procédé suivant qui fournit facilement l'azotate à l'état de pureté. On chauffe la *pechblende* au rouge et on l'étonne, en la plongeant

(*) Voici, d'après M. Hermann, la composition de la *pechblende* de Joachimsthal (Bohême):

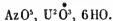
Oxyde d'uranium.....	81,21
Sulfure de plomb.....	2,84
Silice.....	2,45
Alumine.....	0,33
Peroxyde de fer.....	1,88
Oxyde de bismuth.....	1,83
Oxyde de plomb.....	0,74
Protoxyde de manganèse.....	0,14
Chaux.....	5,78
Magnésie.....	0,41
Eau.....	2,09
Arsenic.....	traces
	99,60

Dans certains échantillons, on rencontre en outre une quantité de cuivre très-appreciable.

dans l'eau. Elle devient alors facile à pulvériser. On la grille pour chasser une partie de l'arsenic, puis on la traite par l'acide azotique qui l'attaque énergiquement; le produit, évaporé à siccité et repris par l'eau, laisse un résidu de couleur ocreuse formé de sous-sels de peroxyde de fer et de sulfate de plomb; la dissolution, qui est jaune-verdâtre, est soumise à un courant d'acide sulfhydrique qui précipite à l'état de sulfures le bismuth, le plomb et l'arsenic qu'elle renferme. Ces corps étant séparés par le filtre, on évapore la dissolution jusqu'à cristallisation; on recueille sur un entonnoir en verre les cristaux jaunes d'azotate d'uranium, on les fait égoutter et on les introduit dans un flacon contenant de l'éther sulfurique, qui ne dissout que ce sel.

La dissolution jaune étherée est décantée et mise en contact avec deux à trois fois son volume d'eau; elle abandonne alors à ce liquide le sel qu'elle renfermait. L'éther qui surnage peut servir à traiter de nouveaux cristaux. Enfin la dissolution aqueuse donne par la concentration des cristaux d'azotate parfaitement purs.

La composition de ce sel est représentée par la formule



A l'aide de ce sel ou de l'oxyde pur qu'on en retire, on peut se procurer avec facilité les divers composés de l'uranium.

§ 825. Le sesquioxyde d'uranium présente cette particularité que les composés salins auxquels il donne naissance renferment un seul équivalent d'acide, tandis que les sels correspondants formés par les autres sesquioxydes, tels que ceux de chrome, de fer, d'alumine, de bismuth, etc., en contiennent 3 équivalents.

Ces sels d'uranium présentent néanmoins les caractères des sels neutres; ils se combinent équivalent à équivalent avec les sels neutres alcalins pour former des sels doubles. Parmi les composés formés des mêmes principes constituants, ce sont ceux qui sont solubles dans l'eau; de plus, ils existent à l'exclusion des composés formés par 3 équivalents d'acide pour 1 équivalent de sesquioxyde d'uranium, composés qui, d'après les lois générales des sels, seraient les sels neutres.

Ces anomalies ont conduit M. Peligot à considérer le sesquioxyde d'uranium comme une combinaison de 1 équivalent d'oxygène avec un radical composé U^2O^2 , auquel il donne le nom d'u-

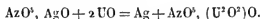
ranyle, et qui n'est autre que le corps anciennement désigné sous le nom d'*urane*.

Le sesquioxyde d'uranium devenant alors le protoxyde d'uranyle (U^2O^2)O, les sels qu'il produit présentent la composition des sels neutres formés par les protoxydes. La nature exceptionnelle du chlorure oxydé d'uranium devient alors facile à interpréter, ce corps rentrant dans la classe des chlorures les plus nombreux.

L'examen des formules suivantes fait saisir aisément et justifie cette hypothèse :

Azotate d'uranyle.	$AzO^5, (U^2O^2)O, 6HO.$
Sulfate neutre.	$SO^3, (U^2O^2)O, 3HO.$
Bisulfate.	$2SO^3, (U^2O^2)O, HO.$
Sulfate double d'uranyle et de potasse.	$SO^3 (U^2O^2)O, SO^3, KO, 2HO.$
Oxalate d'uranyle.	$C^2O^3, (U^2O^2)O, 3HO.$
Oxalate d'uranyle et de potasse	$C^2O^3, (U^2O^2)O, C^2O^3, KO, 3HO.$
Tartrate d'uranyle.	$C^2H^6O^{12}, 2(U^2O^2)O, 6HO.$
Émétique uranique, ou tartrate double d'uranyle et d'antimoine (desséché à 200 degrés)	$C^2H^2O^8, (U^2O^2)O, Sb^3O^3 (*).$
Uranite d'Autun.	$PhO^5, 2(U^2O^2)O, CaO, 8HO.$
Chlorure d'uranyle.	$Cl (U^2O^2).$
Chlorure double d'uranyle et d'ammonium.	$Cl (U^2O^2), ClAzH^4, 2HO.$

Une expérience d'Ebelmen vient prêter à cette théorie l'appui le plus solide : une dissolution d'azotate d'argent neutre mise en contact avec le protoxyde d'uranium laisse déposer de l'argent et se transforme en azotate d'uranyle :



C'est, comme on le voit, une décomposition analogue à celle de l'azotate d'argent par un métal tel que le cuivre, le zinc, etc.

§ 826. *Caractères des sels d'uranium. Sels de protoxyde (verts).*

(*) Correspond à l'émétique ordinaire desséché à 200 degrés,



— Leur dissolution donne avec la potasse, la soude et l'ammoniaque un précipité gélatineux, brun-noirâtre, d'hydrate de protoxyde. Ce précipité jaunit à l'air, en présence d'un excès d'alcali, en se transformant en uranate alcalin.

L'acide oxalique donne un précipité blanc-verdâtre d'oxalate :



L'acide sulfhydrique ne donne pas de précipité; le sulfhydrate d'ammoniaque fournit un précipité noir de protoxyde hydraté.

L'acide azotique les transforme à froid en sels jaunes de sesquioxyle; les sels de protoxyde d'uranium réduisent les sels d'or et d'argent.

Sels de sesquioxyle (jaunes). — La dissolution de ces sels donne, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des précipités jaunes d'uranates alcalins, insolubles dans un excès de réactif.

Elle fournit avec les carbonates alcalins des précipités jaunes *solubles* dans un excès de carbonate.

Le prussiate jaune de potasse y produit un précipité orangé-brun, semblable à celui que fait naître ce réactif dans la dissolution d'un sel de cuivre.

L'acide sulfhydrique ne donne pas de précipité; le sulfhydrate d'ammoniaque produit un sulfure S (U^2O^3).

Tous les sels formés par le sesquioxyle d'uranium présentent un dichroïsme très-prononcé quand ils sont cristallisés ou transparents. Les verres fondus avec quelques centièmes de sesquioxyle d'uranium qu'on y introduit sous forme d'uranate jaune de potasse, de soude, ou d'ammoniaque, présentent une belle teinte jaune à reflets verdâtres. Associé à l'oxyde de cuivre et à d'autres oxydes colorants, il fournit des nuances variées qui rendent le sesquioxyle d'uranium l'une des matières colorantes les plus employées par la verrerie. On s'en sert également pour la coloration de la porcelaine en jaune nankin et en noir.

Enfin M. Niepce de Saint-Victor a montré qu'un papier trempé dans une dissolution faible d'azotate de sesquioxyle d'uranium, séché et conservé dans l'obscurité, puis exposé à la lumière sous un cliché photographique, subit une altération telle, qu'en le trempant dans une faible dissolution d'argent ce métal se trouve précipité en couche plus ou moins noire, sur les parties du papier qui

ont été plus ou moins impressionnées par la lumière. On obtient de la sorte une épreuve qui se trouve terminée par un simple lavage à l'eau. Ce procédé fort simple est d'une exécution rapide; mais ses résultats ne sont pas encore aussi satisfaisants que possible au point de vue de la perfection artistique des épreuves photographiques.



CHAPITRE QUARANTE-DEUXIÈME.

ANTIMOINE. — BISMUTH.

Propriétés de l'antimoine. — Action de l'air, de l'eau, des acides, des bases. — Combinaisons de l'antimoine avec l'oxygène. — Oxyde d'antimoine. — Acides antimonieux et antimonique. — Hydrogène antimoné. — Sulfures d'antimoine. — Chlorure d'antimoine. — Sels d'antimoine. — Sulfates. — Azotate. — Oxalate. — Tartrate. — Émétique. — Considérations sur la constitution des sels d'antimoine. — Alliage d'antimoine. — Extraction de l'antimoine. — Caractères des sels d'antimoine. — Propriétés du bismuth. — Oxydes de bismuth. — Sulfures. — Chlorures, — Sels de bismuth. — Caractères des sels de bismuth.

ANTIMOINE. Éq.⁴ = 122, ou 1525,0.

§ 827. L'antimoine ne se rencontre que très-rarement dans la nature à l'état métallique; on le trouve presque toujours combiné à d'autres substances, et notamment au soufre avec lequel il forme un composé cristallisé sous la forme de longues aiguilles grises douées de l'éclat métallique.

L'antimoine du commerce contient toujours soit du plomb ou du fer, de l'arsenic ou du soufre. Pour le séparer de ces substances et l'amener à l'état de pureté complète, il suffit de le mélanger avec $\frac{1}{10}$ environ de son poids de nitre, et de projeter ce mélange par petites portions dans un creuset de terre chauffé au rouge : une vive déflagration se manifeste, et l'on obtient un culot d'antimoine métallique surnagé par une scorie qui renferme les matières étrangères contenues dans le métal brut.

§ 828. Le métal obtenu par cette méthode est d'un blanc bleuâtre à éclat argentin, très-brillant; il est très-cassant et se réduit facilement en poudre fine sous le pilon. Il fond à la température d'environ 450 degrés. Il est volatil à la chaleur blanche, néanmoins on ne saurait le distiller à moins de faire arriver à sa surface un cou-

rant d'un gaz inerte, d'hydrogène par exemple. On peut l'obtenir à l'état cristallisé par fusion et refroidissement; les cristaux se rapprochent du rhomboèdre. La forme cristalline s'observe facilement dans les pains d'antimoine du commerce : on remarque, en effet, à sa surface, une cristallisation étoilée présentant l'aspect des feuilles de fougère. Sa densité est de 6,7 à 6,8.

L'air est sans action sur ce corps à la température ordinaire; chauffé au rouge, au contact de ce fluide, il brûle en se transformant en oxyde. Ce phénomène se produit d'une manière très-éclatante lorsque l'on fait tomber d'une certaine hauteur sur le sol de l'antimoine chauffé jusqu'au rouge vif; dans ces conditions, il brûle vivement en répandant des fumées blanches, qui sont de l'oxyde. L'eau n'exerce aucune action sur ce métal à la température ordinaire.

L'antimoine se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique en dégageant de l'hydrogène; l'acide sulfurique étendu d'eau ne l'altère pas; il est, au contraire, vivement attaqué par l'acide sulfurique concentré et chaud avec production d'acide sulfureux. L'acide azotique le transforme en une poudre blanche qui est de l'acide antimonique. Il se produit dans cette réaction une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque. L'eau régale le dissout avec la plus grande facilité.

Tous les métalloïdes se combinent à l'antimoine, à l'exception du carbone, du bore, du silicium et de l'azote. Il s'unit à tous les métaux en leur communiquant une grande dureté.

OXYDE D'ANTIMOINE. Éq. = 146 ou 1825,0.

§ 829. L'oxyde d'antimoine s'obtient par plusieurs procédés.

Quand on chauffe soit l'antimoine, soit son sulfure avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide sulfureux, et l'on obtient du sulfate d'antimoine qui, traité par l'eau, se décompose en donnant un précipité blanc d'oxyde d'antimoine.

Il se forme également, lorsque l'on chauffe l'antimoine métallique jusqu'au rouge naissant, dans un creuset de terre, dont le couvercle ne ferme qu'imparfaitement pour permettre l'accès de l'air; l'oxyde qui se volatilise vient se condenser dans le creuset même, à mesure de sa formation au-dessus du métal, sous la forme de prismes

allongés, blancs, très-brillants. Il est préférable de percer ce creuset d'un trou latéralement, et de le surmonter d'un creuset sem-

Fig. 203.



blable disposé en sens inverse et percé d'un trou à sa partie supérieure (fig. 203); on détermine de la sorte un tirage qui rend l'oxydation plus active. L'oxyde ainsi formé se volatilise, et vient se condenser sur les parois du creuset supérieur sous la forme de longues aiguilles satinées. On le désigne alors sous le nom de *fleurs argentines d'antimoine*.

On peut encore obtenir l'oxyde d'antimoine en grillant au contact de l'air le sulfure d'antimoine réduit en poudre fine. Le soufre se transforme en acide sulfureux, et, si l'on élève la température jusqu'au rouge, on obtient une masse d'un gris blanchâtre, qui est de l'oxyde d'antimoine impur.

La propriété qu'a l'antimoine d'opérer au rouge vif la décomposition de l'eau permet également de préparer cet oxyde.

Enfin, l'oxyde d'antimoine s'obtient à l'état d'hydrate en précipitant à froid la dissolution du chlorure d'antimoine par le carbonate de soude. Le précipité blanc floconneux qu'on obtient dans ces circonstances a pour formule



Le protoxyde d'antimoine hydraté préparé par le dernier procédé, peut se combiner avec les bases alcalines. La dissolution qu'il forme avec la potasse laissée déposer, lorsqu'on l'évapore dans le vide, des cristaux aiguillés de protoxyde d'antimoine. Lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de potasse, il perd également son eau d'hydratation, et se transforme en aiguilles cristallines.

Il existe probablement diverses variétés d'oxyde d'antimoine hydraté douées de propriétés chimiques différentes. Ce qu'il y a de certain, c'est que, d'après M. Fremy, l'hydrate obtenu par la décomposition du protochlorure d'antimoine au moyen du carbonate de soude se dissout facilement dans les alcalis, tandis que celui qu'on obtient avec l'ammoniaque refuse de s'y dissoudre.

Dans la formation du protoxyde d'antimoine par la calcination du métal, il se produit, suivant Wöhler, en même temps que les

aiguilles satinées, des octaèdres réguliers analogues à ceux de l'acide arsénieux; d'où il suit que, de même que ce dernier, l'oxyde d'antimoine serait dimorphe.

ACIDE ANTIMONIQUE. Éq. = 162 ou 2025,0.

§ 830. L'acide antimonique anhydre s'obtient en dissolvant l'antimoine dans l'eau régale, évaporant à sec la dissolution et calcinant le résidu à la température du rouge sombre. Préparé de cette façon, il se présente sous la forme d'une poudre d'un jaune pâle.

On peut l'obtenir à l'état d'hydrate, en décomposant par l'eau le perchlorure d'antimoine. Le précipité qui se produit alors est blanc, floconneux, et contient 2 équivalents d'eau. Quand on traite l'antimoine par de l'acide azotique renfermant un peu d'acide chlorhydrique, il se forme une poudre blanche qui constitue encore un hydrate. L'acide antimonique obtenu, dans ce dernier cas, ne contient qu'un seul équivalent d'eau.

Ces deux acides hydratés jouissent de propriétés différentes, ainsi qu'il résulte des recherches importantes de M. Fremy; ils se comportent, à l'égard des bases, comme deux acides distincts, doués chacun d'une capacité de saturation qui leur est propre.

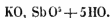
Lorsqu'on traite l'acide antimonique,



par la potasse, l'eau se trouve éliminée et remplacée par un équivalent de base; l'acide entrant dans la composition de ce sel porte le nom d'*acide antimonique*. Quant à l'acide à 2 équivalents d'eau, que l'on désigne sous le nom d'*acide méta-antimonique*, il est capable de saturer 2 équivalents de base. Ces deux acides nous offrent donc des caractères analogues à ceux que nous avons signalés lorsque nous avons tracé l'histoire de l'acide phosphorique, et que nous avons exposés en traitant de cet acide (§ 143).

§ 831. L'*antimoniade de potasse* se prépare en calcinant au rouge, dans un creuset de terre, un mélange de 1 partie d'antimoine et 4 parties de nitre en poudre; on traite la matière obtenue par l'eau pour dissoudre l'azotite et l'azotate de potasse qui s'y trouvent toujours mélangés. On fait bouillir pendant deux ou

trois heures le résidu blanc avec une quantité d'eau dont on a soin de maintenir le niveau constant au fur et à mesure qu'elle se volatilise. L'antimoniote neutre de potasse anhydre se transforme graduellement en antimoniote hydraté soluble. La dissolution, évaporée jusqu'à siccité, donne un résidu gommeux dont la composition est exprimée par la formule



La masse résultant de la calcination du mélange de nitre et d'antimoine étant épuisée par l'eau, laisse un résidu de biantimoniote de potasse,

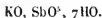


Ce biantimoniote se produit aussi lorsque l'antimoniote neutre est exposé à l'air ou que l'on fait passer un courant d'acide carbonique à travers sa dissolution.

§ 832. Le *méta-antimoniote de potasse* s'obtient quand on calcine dans un creuset d'argent de l'acide antimonique ou de l'antimoniote de potasse avec un grand excès de cette base; la masse obtenue se dissout entièrement dans l'eau; la liqueur étant évaporée dans le vide, laisse déposer des cristaux mamelonnés très-déliquescents. Ces cristaux sont du *méta-antimoniote de potasse*,



Ce sel est soluble dans une dissolution de potasse; traité par l'eau froide, il ne tarde pas à se décomposer en donnant naissance à un *méta-antimoniote de potasse acide*,



Le *méta-antimoniote acide de potasse* est peu soluble dans l'eau froide, on peut l'employer comme réactif pour constater la présence de la soude; ce sel permet, en effet, de déceler la présence de $\frac{1}{3000}$ de cet alcali dans une dissolution, mais il faut, pour cela, préparer le réactif au moment même où on veut l'utiliser. A cet effet, on dispose dans un verre à pied quelques grammes de *méta-antimoniote de potasse* qu'on arrose d'eau froide afin d'enlever l'excès d'alcali. On décante la liqueur, puis on répète trois ou quatre fois ces lavages en opérant très-rapidement. Lorsque l'excès de

COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE. 411

potasse a disparu, on fait digérer le sel acide avec de l'eau pendant quelques minutes, puis on filtre la liqueur qui, dans ce cas, peut être employée comme réactif de la soude.

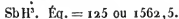
§ 833. L'acide antimónique forme avec l'oxyde d'antimoine une combinaison qui porte le nom d'*antimoniate d'oxyde d'antimoine*, et qui a pour formule



Cette combinaison se forme par la combustion lente de l'antimoine au contact de l'air ou bien en grillant également au contact de l'air, jusqu'à ce qu'il n'absorbe plus d'oxygène, le sulfure d'antimoine réduit en poudre fine. Cette combinaison présente l'aspect d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau, qu'on peut chauffer jusqu'au rouge blanc sans en déterminer la fusion; elle est connue sous le nom d'*acide antimoneux*. On l'obtient également en chauffant fortement l'acide antimonique jusqu'à ce qu'il ne laisse plus dégager d'oxygène.

COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 834. L'antimoine forme avec l'hydrogène une combinaison gazeuse analogue à celles que fournissent le phosphore et l'arsenic. Son mode de préparation et ses propriétés n'ont pas été suffisamment étudiés. On la prépare le plus communément en décomposant l'eau sous l'influence de l'acide sulfurique et d'un alliage de 1 partie de zinc et 2 d'antimoine. Le gaz que l'on obtient ne contient qu'une très-faible quantité d'hydrogène antimonié. Ce gaz possède une odeur alliagée caractéristique; il communique à la flamme de l'hydrogène une coloration jaune intense. De même que l'arséniure d'hydrogène, il donne des taches miroitantes qu'on peut facilement distinguer de celles que fournit ce gaz à l'aide des méthodes que nous avons indiquées § 171. M. Lassaigne lui assigne la formule



La ressemblance frappante de ce produit avec l'hydrogène arsénié, la similitude de propriétés que présentent l'acide arsénieux et l'oxyde d'antimoine, l'apparence métallique de l'arsenic et de l'antimoine, et, comme nous aurons l'occasion de le démontrer

plus tard, les analogies incontestables que présentent les composés organiques dans lesquels on peut introduire l'arsenic et l'antimoine, conduisent à placer l'antimoine à côté de ce corps, et, par suite, à côté du phosphore; ce qui nous prouve une fois de plus, et de la manière la plus évidente, que la division des corps simples en métalloïdes et métaux n'a rien d'absolu.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE SOUFRE.

§ 833. L'antimoine forme avec le soufre deux combinaisons qui correspondent aux oxydes SbO^3 et SbO^5 .

TRISULFURE D'ANTIMOINE. Éq. = 170 ou 2125,0.

Le *trisulfure* SbS^3 se rencontre dans la nature; il est ordinairement accompagné de gangues, dont on le débarrasse par la fusion. On le coule ensuite en pains; c'est sous cette forme qu'on le livre au commerce. Il se présente alors à l'état de masse grise, à cassure cristalline radiée, douée d'un aspect métallique.

On peut l'obtenir artificiellement en fondant ensemble dans un creuset 10 parties d'acide antimonique avec 7 parties de soufre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux, ou mieux en traitant directement l'antimoine par le soufre et fondant plusieurs fois la masse après l'avoir pulvérisée. Le sulfure obtenu de la sorte est d'un gris d'acier, d'un éclat métallique et à cassure cristalline; il fond à une température très-élevée. Chauffé fortement dans un courant de gaz inerte, tel que l'azote ou l'acide carbonique, il distille, mais cette opération ne s'effectue qu'avec beaucoup de difficulté. L'hydrogène le réduit à l'état métallique en même temps qu'il se produit de l'acide sulfhydrique. Chauffé au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène et se convertit en oxyde d'antimoine qui se combine au sulfure non décomposé dans des proportions qui varient avec la durée de l'opération et la température employée. Ces oxysulfures sont connus sous les noms de *verde d'antimoine*, de *crocus*, ou *foie d'antimoine*.

Le sulfure d'antimoine, traité par l'acide chlorhydrique, produit un dégagement d'acide sulfhydrique, et il se forme en même temps un chlorure d'antimoine correspondant. On utilise cette propriété dans les laboratoires pour la préparation de l'acide sulf-

hydrique (§ 204). L'acide sulfurique concentré le transforme en sulfate d'antimoine avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide azotique l'attaque vivement à l'aide de la chaleur avec formation d'antimoniate d'oxyde d'antimoine et d'acide sulfurique.

On peut obtenir le sulfure d'antimoine SbS^3 par voie humide, en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution acide de chlorure d'antimoine $SbCl^3$; le précipité, de couleur orangée, se sépare du sulfure hydraté. Ce sulfure perd facilement son eau par la calcination; il se dissout dans les sulfures alcalins.

Le sulfure d'antimoine paraît former avec le protoxyde divers composés qu'on désigne sous les noms de *kermès*, *soufre doré*, etc. La composition de ces sulfures n'étant pas bien définie, nous ne ferons qu'en signaler l'existence.

La composition du protosulfure d'antimoine est exprimée par la formule



PENTASULFURE D'ANTIMOINE. Éq. = 202 ou 2525,0.

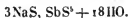
§ 836. Le *pentasulfure* SbS^5 , auquel on a donné le nom d'*acide sulfo-antimonique*, s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de chlorure d'antimoine $SbCl^3$, ou dans une dissolution d'antimoniate de potasse. Le précipité qui se forme est lavé d'abord avec de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique en dissolution et ensuite avec de l'eau distillée; on le sèche aussi vivement que possible à une douce température au-dessus de l'acide sulfurique.

Ce sulfure est d'un jaune rougeâtre; il fond par la chaleur en perdant du soufre; il est soluble dans les sulfures alcalins et forme des sulfofels parfaitement cristallisés. Traité par les liquides qui possèdent la propriété de dissoudre le soufre, tels que le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, etc., il se décompose en soufre qu'il cède aux dissolvants, et en sulfure SbS^3 . Cette propriété conduit naturellement à le considérer comme un mélange de soufre avec ce dernier sulfure.

Le persulfure a pour formule



Mitscherlich a fait connaître un *sulfo-antimoniate de sulfure de sodium*, qu'il obtient en mélangeant intimement 18 parties de sulfure d'antimoine SbS_3 , 12 parties de carbonate de soude sec, 13 parties de chaux caustique et $3\frac{1}{2}$ parties de soufre, et chauffant ce mélange dans un creuset jusqu'à la fusion. La masse, reprise par l'eau, puis soumise à la filtration, est évaporée d'abord à feu nu, puis finalement sous le récipient de la machine pneumatique. Il se dépose alors de beaux cristaux d'un jaune pâle, qui ont pour formule



COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE CHLORE.

§ 837. De même que le soufre, le chlore forme avec l'antimoine deux combinaisons bien définies,

Le trichlorure..... SbCl_3 .

Le pentachlorure..... SbCl_5 .

TRICHLORURE D'ANTIMOINE. Éq. = 228,5 ou 2856,25.

Le *trichlorure* s'obtient en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 1 partie d'antimoine métallique en poudre et 2 parties de bichlorure de mercure. Le chlorure distille et vient se rendre dans le récipient sous forme d'une matière butyreuse qui se solidifie bientôt en cristallisant. On l'obtient encore en faisant arriver un courant très-lent de chlore sec sur de l'antimoine disposé dans une cornue. Il faut, pour obtenir un produit bien pur, que l'antimoine soit en grand excès, afin d'éviter la formation du perchlorure.

Le trichlorure d'antimoine se présente sous la forme d'une matière incolore, d'apparence butyreuse; c'est à ce dernier caractère qu'est dû le nom de *beurre d'antimoine* que lui donnaient les anciens chimistes. L'expose-t-on à l'air, il en attire l'humidité; il est volatil au-dessous du rouge sombre.

Une petite quantité d'eau le dissout, des proportions plus considérables le décomposent en produisant un précipité blanc connu sous le nom de *poudre d'algoroth*. Cette poudre blanche est un oxychlorure d'antimoine dont on peut représenter la composition par la formule



Lorsqu'on le soumet à la distillation sèche, il se dégage des vapeurs de trichlorure d'antimoine, tandis qu'il reste pour résidu de l'oxyde. L'eau se comporte de la même manière en dissolvant le chlorure et en laissant l'oxyde pour résidu.

Le trichlorure d'antimoine est utilisé par les médecins comme caustique. Il est également employé comme mordant dans la teinture, et les armuriers s'en servent pour bronzer les armes; il agit dans ce dernier cas en déposant sur le métal une couche très-mince d'antimoine qui le préserve d'une oxydation ultérieure.

Le trichlorure d'antimoine peut se combiner avec les chlorures de potassium et de sodium, ainsi qu'avec le chlorhydrate d'ammoniaque, pour former des sels doubles parfaitement définis.

PERCHLORURE D'ANTIMOINE. Éq. = 299,5 ou 3743,75.

§ 838. Le *perchlorure d'antimoine* se prépare en chauffant de l'antimoine en poudre dans un excès de chlore gazeux. La combinaison se produit avec dégagement de lumière, et il distille un liquide jaunâtre qui répand à l'air des fumées abondantes en attirant l'humidité qu'il renferme. Si l'on abandonne pendant quelque temps du perchlorure d'antimoine au contact de l'air, il s'y dépose des cristaux de trichlorure d'antimoine hydraté. Traité par une grande quantité d'eau, ce produit se décompose en acide chlorhydrique et en acide antimonique hydraté. On l'emploie fréquemment dans les laboratoires comme agent de chloruration, ce corps abandonnant facilement 2 molécules de chlore pour repasser à l'état de trichlorure.

L'acide sulfhydrique sec le transforme en acide chlorhydrique et chlorosulfure d'antimoine



ce qui conduirait à assigner à ce corps une constitution analogue à celle du perchlorure de phosphore.

§ 839. Le brome et l'iode se combinent également à l'antimoine pour produire du bromure et de l'iodure d'antimoine.

Si nous rapprochons les faits précédents de ceux que nous a fournis l'étude de l'arsenic et du phosphore, nous ne pouvons méconnaître entre ces trois substances une analogie des plus frap-

pantes; aussi serait-il plus philosophique de faire sortir l'antimoine de la série des métaux pour l'étudier à côté des deux corps simples précédents.

SELS D'ANTIMOINE.

§ 840. L'oxyde d'antimoine se combine avec les acides minéraux et les acides d'origine organique pour former des sels; il produit également avec ces derniers acides des sels doubles dont nous n'étudierons qu'un seul, le tartrate double d'antimoine et de potasse, en raison de son importance comme médicament.

SULFATE D'ANTIMOINE.

§ 841. Si l'on traite à chaud l'oxychlorure d'antimoine par l'acide sulfurique concentré, de l'acide chlorhydrique se dégage, en même temps qu'il se dépose des cristaux sous forme de fines aiguilles.

En traitant l'oxyde d'antimoine par l'acide sulfurique de Nordhausen, on obtient un second sel qui se sépare sous la forme de petits cristaux brillants.

Enfin, en faisant agir l'eau chaude sur un des produits précédents, il se dépose une substance blanche qui n'est autre chose qu'un composé basique.

La composition de ces différents sulfates à l'état sec est exprimée par les formules suivantes :

- | | |
|------------------|-------------------------------|
| 1 ^o . | $4\text{SO}^3, \text{SbO}^3,$ |
| 2 ^o . | $2\text{SO}^3, \text{SbO}^3,$ |
| 3 ^o . | $\text{SO}^3, \text{SbO}^3.$ |

AZOTATE D'ANTIMOINE.

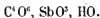
§ 842. Ce sel s'obtient sous forme de cristaux nacrés en faisant dissoudre à froid de l'oxyde d'antimoine dans de l'acide azotique fumant et ajoutant de l'eau à la dissolution.

Sa composition est exprimée par la formule



OXALATE D'ANTIMOINE.

§ 843. On peut obtenir ce sel soit en faisant bouillir une dissolution d'acide oxalique avec l'oxyde d'antimoine, soit en traitant l'oxychlorure par l'acide oxalique, ou bien encore en versant de l'acide chlorhydrique dans une dissolution chaude d'oxalate double de potasse et d'antimoine. On obtient dans tous les cas un sel cristallisé présentant une composition identique représentée par la formule

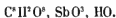


TARTRATE D'ANTIMOINE.

§ 844. En abandonnant au repos une dissolution sirupeuse de tartrate d'antimoine obtenu par la combinaison directe de l'acide et de la base, on obtient un sel en cristaux volumineux et transparents dont la composition est exprimée par la formule

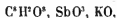


En versant de l'alcool dans la dissolution de ce sel, on obtient un précipité qui, séché à 160 degrés, présente la composition



TARTRATE DOUBLE D'ANTIMOINE ET DE POTASSE, OU ÉMÉTIQUE.

§ 845. Ce sel, indiqué par Basile Valentin vers la fin du xv^e siècle, était désigné sous les noms d'*émétique* ou de *tartre stibié*. On le prépare en faisant bouillir un mélange de crème de tartre et d'oxyde d'antimoine hydraté, jusqu'à ce que l'excès d'acide soit saturé. On peut encore remplacer l'oxyde d'antimoine par la poudre d'algaroth ou l'oxysulfure. Il renferme 1 équivalent d'eau de cristallisation qu'il perd à 100 degrés par la dessiccation. Lorsqu'on le chauffe à 200 degrés, il perd encore 1 équivalent d'eau présentant alors la composition



qui correspond à celle de l'acide tartrique anhydre.

L'émétique exerce une action énergique sur l'économie animale. Pris à la dose de 5 à 10 centigrammes, il provoque le vomisse-

ment; à la dose de quelques décigrammes, il détermine des accidents violents et peut même donner la mort.

Les tartrates d'ammoniaque, de soude, de lithine, de baryte, de strontiane, de chaux, de plomb et d'argent s'unissent également avec le tartrate d'antimoine et donnent des composés qui sont à l'émétique normal ce que les aluns de soude, d'ammoniaque, etc., sont à l'alun ordinaire.

§ 846. Si l'on jette un regard sur les formules qui expriment la composition des différents sels d'antimoine, on remarque qu'aucun d'eux ne présente la composition qu'il devrait posséder d'après la loi de constitution des sels; on ne connaît, en effet, aucun sel d'antimoine de la forme



A représentant un acide quelconque.

On voit en outre que l'oxyde d'antimoine possède une tendance marquée à se combiner avec 1, 2, 4 équivalents d'acide. Il résulte de tous ces faits que l'oxyde d'antimoine, de même que l'oxyde d'uranium, métal dont nous avons tracé l'histoire dans le chapitre précédent, donne naissance à des sels neutres en s'unissant avec un seul équivalent d'acide. Ces oxydes ont donc une capacité de saturation qui leur est propre et qui diffère de celle des sesquioxides de fer, d'aluminium et de chrome. Pour expliquer ces anomalies, M. Peligot a proposé de considérer l'oxyde d'antimoine comme un protoxyde résultant de la combinaison de 1 molécule d'oxygène avec 1 molécule d'un composé binaire



faisant fonction d'un radical auquel il donne le nom d'*antimonyle* et qui présenterait l'analogie la plus manifeste avec l'*uranyle*. On aurait alors :

Antimonyle (<i>radical</i>).....	(SbO^2).
Protoxyde d'antimonyle.....	(SbO^2), O.
Poudre d'algaroth. Oxychlorure.	(SbO^2), Cl.
Bisulfate.....	(SbO^2), O, 2 SO^2 .
Tétrasulfate.....	(SbO^2), O, 4 SO^2 .
Oxalate.....	(SbO^2), O, C^2O^6 , HO.
Tartrate.....	(SbO^2), O, HO, $C^2H^2O^6$ + Aq.
Émétique.....	(SbO^2), O, KO, $C^2H^2O^6$.

Cette hypothèse, fort ingénieuse, permet d'expliquer de la manière la plus simple et la plus heureuse la composition des sels d'antimoine.

ALLIAGES D'ANTIMOINE.

§ 847. Les alliages de l'antimoine avec les métaux sont très-nombreux. Celui qu'il forme avec le plomb, et qui est le plus employé dans les arts, sert à la fabrication des caractères d'imprimerie : nous dirons quelques mots de cet alliage lorsque nous traiterons du plomb (§ 878).

L'alliage d'antimoine et de potassium que l'on obtient en fondant pendant plusieurs heures dans un creuset de terre un mélange de 6 parties d'émétique et 1 partie de nitre, ou bien un mélange de 100 parties d'émétique et 3 parties de noir de fumée, possède la propriété de détoner spontanément, non-seulement quand on le met en contact avec l'eau, mais encore lorsqu'on l'expose au contact de l'air humide.

On peut préparer un autre alliage d'antimoine et de potassium, en calcinant un mélange intime de 5 parties de tartre brut et de 4 parties d'antimoine. Le mélange est chauffé lentement dans un creuset couvert, jusqu'à carbonisation du tartre, puis il est exposé pendant une heure à l'action d'une chaleur blanche. Au bout de ce temps, on bouche le fourneau et on laisse refroidir le creuset pendant vingt-quatre heures. On obtient de la sorte un alliage parfaitement cristallisé, doué de l'éclat métallique, décomposant l'eau très-énergiquement et renfermant environ 12 pour 100 de potassium. Ce dernier alliage ne jouit pas, comme le précédent, de la propriété de détoner dans son contact avec ce liquide, ce qui tient probablement à son état d'agrégation.

Quand on chauffe dans un creuset de terre, à une forte température, un mélange de 70 parties d'antimoine métallique et 30 parties de linaille de fer, on obtient un alliage extrêmement dur, faisant feu au briquet; cet alliage porte le nom d'*alliage de Réaumur*.

On prépare un alliage défini d'antimoine et de zinc dont la composition, exprimée par la formule



correspond à celle de l'antimoniure d'hydrogène



en fondant 57 parties d'antimoine avec 43 parties de zinc. On abandonne la masse fondue à un refroidissement gradué, puis, lorsqu'il s'est formé une croûte suffisamment épaisse à la surface, on la perce et l'on renverse le creuset pour en faire écouler les parties demeurées liquides. On obtient ainsi de beaux cristaux prismatiques qui possèdent un éclat argentin et décomposent l'eau à la température de l'ébullition en dégageant de l'hydrogène.

EXTRACTION DE L'ANTIMOINE.

§ 848. L'antimoine s'extrait de son sulfure au moyen d'un grillage qui le ramène à l'état d'oxyde, et d'une calcination avec du charbon qui réduit ce dernier en s'emparant de son oxygène.

Les minerais renfermant ordinairement une forte proportion de gangue, on commence par en débarrasser le sulfure au moyen de la fusion. A cet effet, on introduit le minerai brut dans de grands creusets dont le fond est percé d'un trou. Au-dessous de chacun de ces creusets s'en trouve un second faisant fonction de récipient, dans lequel se rend le sulfure à mesure qu'il fond. Les creusets supérieurs sont chauffés avec un combustible à longue flamme qui tèche leurs parois sur toute leur étendue.

Ainsi purifié, le sulfure est introduit dans des fours à réverbère où l'on fait arriver une flamme oxydante, en ayant bien soin de ne pas élever la température, au point de déterminer la fusion du sulfure; on transforme ainsi ce dernier en un composé de sulfure et d'oxyde, auquel on donne le nom de *verre d'antimoine* en raison de l'aspect vitreux qu'il présente. Ce produit, réduit en poudre, est ensuite mêlé très-intimement avec 20 pour 100 de charbon imbibé d'une dissolution concentrée de carbonate de soude, et calciné dans de grands creusets. L'oxyde est réduit par le charbon, une portion du sulfure est ramenée, par le carbonate de soude, à l'état d'oxyde qu'une nouvelle quantité de charbon ramène à l'état métallique; quant au sulfure de sodium, il s'unit au sulfure d'antimoine indécomposé. On obtient de la sorte une scorie qui surnage un culot auquel on donne le nom de *régule d'antimoine*.

On pourrait également retirer l'antimoine du sulfure au moyen du fer ; mais, dans ce cas, il retient toujours une certaine quantité de ce métal, ce qui lui fait perdre de ses qualités.

Quelle que soit la méthode dont on ait fait usage, on purifie le métal par une calcination avec du nitre, ainsi que nous l'avons dit plus haut, § 827.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ANTIMOINE.

§ 849. Les sels d'antimoine en dissolution, traités par la potasse ou la soude, donnent des précipités blancs qui se dissolvent dans un excès du réactif. Le précipité blanc fourni par l'ammoniaque est insoluble dans ce réactif.

Traités par les carbonates alcalins, ils donnent un précipité blanc insoluble dans un excès de carbonate, il se dégage en même temps de l'acide carbonique.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune-orangé ; l'hydro-sulfate d'ammoniaque produit un précipité semblable qui se dissout dans un excès du réactif.

Enfin, quand on plonge dans la dissolution d'un sel d'antimoine une lame de fer ou de zinc, il se forme à la surface de la lame un précipité d'antimoine métallique dont il est facile de constater les caractères physiques et chimiques.

BISMUTH. Éq. = 106,4 ou 1330,0

§ 850. Confondu pendant longtemps avec le plomb et l'étain, le bismuth était connu des anciens chimistes. Il existe le plus ordinairement dans la nature à l'état libre ; on le rencontre quelquefois, mais rarement, combiné au soufre, au tellure ou à l'oxygène.

Celui que l'on trouve dans le commerce n'est jamais pur ; il contient souvent du fer, de l'arsenic et d'autres métaux avec lesquels il est allié. On peut le purifier à la manière de l'antimoine en le faisant fondre dans un creuset avec environ $\frac{1}{16}$ de son poids de nitre. On a soin de ne pas dépasser de beaucoup la température de fusion du métal et de brasser continuellement le mélange. Le nitre, qui d'abord est devenu liquide, se solidifie graduellement, et forme, avec les impuretés, des scories qui se rassemblent à la partie supérieure du creuset.

On répète l'opération une seconde fois, et l'on obtient finalement du bismuth parfaitement pur, les métaux étrangers étant passés dans les scories après s'être oxydés aux dépens de l'oxygène d'une partie du nitre.

§ 851. Le bismuth pur est un métal blanc-rosé. Sa cassure présente une apparence feuilletée; il se réduit facilement en poudre sous le pilon. Sa densité est égale à 9,9. C'est le métal qui cristallise le plus facilement lorsqu'il est à l'état de pureté; il suffit pour cela de le faire fondre dans un creuset et de le verser ensuite dans un têt en terre préalablement chauffé, puis de l'abandonner à un refroidissement lent. Lorsque la surface du métal est recouverte d'une couche dure et un peu résistante, on la perce en deux points opposés avec une pointe de fer rouge, et l'on fait écouler vivement le métal demeuré liquide à l'intérieur. Quand il est refroidi complètement, on enlève avec soin la croûte supérieure, et l'on trouve la paroi intérieure du têt tapissée de beaux cristaux cubiques de bismuth possédant un éclat irisé. Cette apparence tient à l'existence d'une pellicule excessivement mince d'oxyde qui résulte de l'absorption de l'oxygène de l'air par le métal encore chaud, et produit le phénomène des anneaux colorés.

Les cristaux de bismuth se disposent d'ordinaire en retrait les uns à l'égard des autres, et présentent l'aspect de trémies pyramidales.

Ce métal est plus fusible que le plomb; il fond à environ 264 degrés. Il est volatil à une température extrêmement élevée, et se sublime en cristaux feuilletés. Sous forme liquide, il est plus dense qu'à l'état solide, et présente le même phénomène que l'eau.

Il n'éprouve aucune altération de la part de l'air sec ou humide. Abandonné au contact de l'eau dans un vase ouvert, il se recouvre d'une poussière blanche très-ténue d'oxyde de bismuth: cette poussière affecte quelquefois la forme cristalline; si l'on fait arriver de l'acide carbonique dans le liquide, il se produit un carbonate de bismuth cristallisé.

L'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque que difficilement. L'acide sulfurique concentré et chaud l'attaque avec dégagement d'acide sulfureux. Le véritable dissolvant du bismuth est l'acide azotique.

OXÏDE DE BISMUTH. Éq. = 236,8 ou 2960,0.

§ 852. On obtient cet oxyde en chauffant le métal jusqu'au rouge blanc au contact de l'air ; il s'oxyde en répandant une fumée qui se sublime. Le moyen le plus simple pour l'obtenir consiste à décomposer par l'eau l'azotate de bismuth et à calciner le précipité blanc de sous-azotate. Préparé de la sorte, il possède une couleur jaune-paille, et fond à une très-haute température, formant alors un verre d'un jaune plus foncé. Sa densité est 8,45 ; lorsqu'il a été fondu, elle est représentée par 8,21.

Obtenu par la décomposition du sous-azotate de bismuth à l'aide de la potasse ou de l'ammoniaque, il se présente sous la forme d'une poudre blanche ; il est alors hydraté. Cet hydrate perd son eau lorsqu'on le fait bouillir avec la potasse caustique.

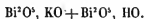
M. Regnault attribue à cet oxyde la formule



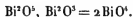
ACIDE BISMUTHIQUE. Éq. = 252,8 ou 3160,0.

§ 853. L'acide bismuthique s'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse caustique tenant en suspension de l'oxyde de bismuth hydraté ; bientôt il se sépare une matière d'un rouge de sang qui constitue un mélange d'acide bismuthique hydraté et d'oxyde de bismuth. On sépare ce dernier en traitant le mélange par l'acide azotique qui est sans action sur l'acide et dissout l'oxyde.

L'acide bismuthique hydraté se combine avec la potasse pour former un sel qui, d'après M. Arppe, serait un bismuthate acide qu'il représente par la formule



Sous l'influence de la chaleur il perd une partie de son oxygène et se transforme en un oxyde salin dont la composition est représentée par la formule



L'acide bismuthique se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde de bismuth ; le mode de préparation de ces différents composés n'a pas été suffisamment étudié.

SULFURE DE BISMUTH. Éq. = 260,8 ou 3260,0.

§ 834. Le soufre forme avec le bismuth une combinaison qui s'obtient en faisant fondre ensemble dans un creuset de terre 1 partie de soufre et 2 parties de bismuth, et portant ensuite la masse au rouge blanc pour chasser le soufre qui est en grand excès.

Ce produit possède une cassure cristalline feuilletée.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution d'un sel de bismuth, il se forme un précipité noir de bisulfure de bismuth hydraté.

La composition du sulfure de bismuth se représente par la formule



COMBINAISON DU BISMUTH AVEC LE CHLORE.

§ 835. Quand on fait tomber du bismuth en poudre fine dans un flacon contenant du chlore sec, il se combine avec production de lumière. On l'obtient en distillant dans une cornue de verre un mélange de 1 partie de bismuth et 2 parties de bichlorure de mercure. Le chlorure ainsi produit attire l'humidité de l'air. Il se dissout dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique; traité par l'eau pure, il se décompose en produisant un précipité blanc d'oxychlorure de bismuth. Ce même précipité se forme encore lorsqu'on verse une dissolution acide d'azotate de bismuth dans une solution de sel marin. On lui attribue la formule suivante :



qu'on peut écrire plus simplement



Cet oxychlorure est connu sous le nom de *blanc de perlé*.

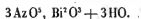
SELS DE BISMUTH.

§ 836. L'oxyde de bismuth Bi^2O^3 se combine avec les acides pour former des sels. Le plus important est l'azotate de bismuth. Ce composé s'obtient en traitant directement le bismuth par l'acide azotique. La liqueur produit, par l'évaporation, de gros cristaux in-

colores qui possèdent la propriété d'absorber l'humidité de l'air. Ce sel, traité par une petite quantité d'eau, se dissout sans éprouver de modification : traité par une grande quantité de ce liquide, il se décompose en sous-azotate de bismuth, qui est plus généralement connu sous le nom de *blanc de fard*.

Tous les sels de bismuth, à la manière de l'azotate, sont décomposés par un excès d'eau ; le liquide retient un sel acide, tandis qu'il se dépose un sel basique. Cette propriété, que possèdent aussi les sels d'antimoine, se retrouve dans tous ceux dont l'un des principes est doué, relativement à l'autre, d'une faible énergie chimique. Les sels formés par les acides gras avec les alcalis qu'on désigne sous le nom de savons nous offriront des exemples semblables de ce genre de décomposition.

La composition de l'azotate neutre de bismuth est exprimée par la formule



CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BISMUTH.

§ 837. Lorsqu'on traite une dissolution d'un sel de bismuth par une grande quantité d'eau, celui-ci se décompose en un précipité de sous-sel tandis qu'il reste dans la liqueur un sel très-acide.

La potasse ou la soude donnent des précipités blancs insolubles dans un excès du réactif ; les carbonates agissent de même.

L'hydrogène sulfuré ou les hydrosulfates donnent un précipité noir qu'un excès de réactif ne redissout pas.

Le fer, le cuivre et le zinc précipitent le bismuth sous la forme d'une poudre noire qui fond, dans la flamme du chalumeau, en un globule d'aspect métallique très-friable, et dont la cassure est rosée.

CHAPITRE QUARANTE-TROISIÈME.

PLOMB.

Plomb. — Propriétés générales de ce métal. — Action de l'air, de l'eau, des acides. — Oxydes de plomb. — Sous-oxyde. — Protoxyde. — Bioxyde. — Oxydes salins; miniums. — Sulfure de plomb. — Chlorure de plomb. — Iodure de plomb. — Sels de plomb. — Sulfate. — Azotates. — Phosphates. — Chromates. — Acétates. — Carbonate, ou céruse. — Alliages. — Extraction du plomb, coupellation. — Caractères des sels de plomb.

PLOMB. Éq. = 104 ou 1300,0.

§ 858. Connu depuis la plus haute antiquité, le plomb fut désigné par les anciens chimistes sous le nom de *Saturne*, parce que dans leur opinion ce métal dévorait les autres métaux pendant la calcination. On le rencontre quelquefois dans la nature à l'état d'oxyde; mais le plus ordinairement on le trouve uni au soufre, constituant la substance connue des minéralogistes sous le nom de *galène*.

Le plomb du commerce contient souvent des traces de fer et de cuivre, quelquefois de l'argent; pour l'obtenir pur, on a recours à l'oxyde de plomb obtenu par la calcination de l'azotate. Il suffit de chauffer cet oxyde dans un creuset avec du poussier de charbon, pour le ramener promptement à l'état métallique.

§ 859. Le plomb pur possède une couleur d'un gris bleuâtre; il présente une grande mollesse, aussi l'ongle l'entame-t-il aisément; il laisse des traces grises quand on le frotte sur du papier. Il est très-malléable, peut se réduire en feuilles très-minces et s'étirer en fils très-déliés qui ont peu de ténacité; un fil de 3 millimètres d'épaisseur se rompt, en effet, sous un poids de 14 kilogrammes.

Le plomb fond entre 325 et 335 degrés. A une très-haute tem-

pérature, il émet des vapeurs abondantes; il est susceptible de cristalliser par fusion : les cristaux présentent la forme d'octaèdres réguliers. Sa densité est de 11,445. Contrairement aux autres métaux, cette densité diminue par l'écroutissage.

Exposé au contact de l'air à la température ordinaire, le plomb se recouvre d'une pellicule grise que l'on considère comme un suboxyde de plomb. Le maintient-on pendant quelque temps au contact de l'air à une température un peu supérieure à celle de son point de fusion, on voit sa surface se recouvrir d'une couche irisée qui se transforme rapidement en une matière jaune; c'est du protoxyde de plomb.

Le plomb jouit de la propriété de dissoudre une petite quantité d'oxyde, il acquiert alors une certaine dureté. Pour lui rendre sa mollesse, il suffit de l'agiter pendant qu'il est en fusion, avec un peu de charbon qui réduit l'oxyde.

Le plomb, soumis à l'action simultanée de l'air et de l'eau distillée pure ou des eaux pluviales, est rapidement attaqué : il se recouvre d'une pellicule blanche d'oxyde et de carbonate de plomb, l'eau renferme en même temps en dissolution une certaine quantité de cet oxyde. Si l'eau contient une petite quantité d'un sel en dissolution, comme les eaux de sources ou de rivières par exemple, elle est sans action sur le plomb. D'après M. Phillips, tous les sels n'exercent pas la même action sur ce métal; le sulfate de chaux posséderait au plus haut degré cette propriété. Cette différence explique pourquoi l'on peut sans inconvénient distribuer des eaux ordinaires dans des conduits de plomb, tandis qu'on ne saurait laisser séjourner des eaux pluviales dans des réservoirs faits avec ce métal.

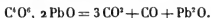
Les acides agissent sur le plomb avec plus ou moins d'énergie; son meilleur dissolvant est l'acide azotique.

SUBOXYDE DE PLOMB. Éq. = 216,0 ou 2700,0.

§ 860. Lorsque du plomb reste exposé pendant un certain temps au contact de l'air, sa surface se recouvre d'une pellicule bleu-grisâtre; cette matière est le suboxyde de plomb, mais il serait impossible de le séparer du plomb métallique qu'il recouvre. On l'obtient facilement en calcinant l'oxalate de plomb : il se dégage

alors un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, tandis qu'il reste un résidu gris-noirâtre de suboxyde de plomb. D'après M. Pelouze, à qui l'on doit cette observation, on l'obtient plus sûrement encore en chauffant cet oxalate au bain d'alliage, dans une petite cornue, à la température de 300 degrés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz.

La réaction s'explique au moyen de l'équation



Cet oxyde présente l'aspect d'une poudre noire veloutée dont la composition est parfaitement définie. C'est bien un oxyde particulier et non un mélange de plomb métallique et de protoxyde, comme l'avaient admis plusieurs chimistes. On peut facilement démontrer ce fait de la manière la plus évidente en le triturant d'abord avec du mercure, puis en le faisant digérer avec une dissolution de sucre; ces deux réactifs restent intacts : ce qui ne saurait avoir lieu dans le cas d'un mélange, le plomb s'amalgamant facilement et le protoxyde se dissolvant en abondance dans l'eau sucrée. Il est décomposé par les acides étendus et concentrés; il se forme du protoxyde de plomb qui se combine avec l'acide, tandis qu'il se sépare un précipité gris de plomb métallique. Il jouit donc des propriétés des oxydes singuliers.

Chauffé un peu au-dessus de 400 degrés en vases clos, il subit la même décomposition qu'avec les acides. Si l'on opère au contact de l'air, il s'enflamme et brûle comme de l'amadou. Exposé à l'air humide, il en absorbe l'oxygène et se convertit en hydrate de protoxyde.

Sa composition est exprimée par la formule



PROTOXYDE DE PLOMB. Éq. = 112 ou 1400,0.

§ 861. Le protoxyde de plomb s'obtient en chauffant du plomb métallique à l'air. Mais pour avoir un produit pur, il est préférable de calciner l'azotate de plomb dans une cornue ou dans un creuset de porcelaine. Si la température employée n'est pas suffisamment élevée pour fondre l'oxyde obtenu, celui-ci présente l'aspect d'une poudre jaune; dans le cas contraire, il affecte la forme d'une masse

feuilletée. Cet oxyde fond à la chaleur rouge en attaquant les vases qui servent à sa fusion. Il se dissout à froid dans la potasse; la dissolution le laisse déposer lorsqu'on la porte à l'ébullition : l'oxyde présente alors, d'après M. Calvert, une belle coloration rose.

Dans le commerce, on connaît deux variétés de protoxyde de plomb, qui portent les noms de *litharge* ou de *massicot*, suivant que l'oxyde a été fondu ou qu'il est à l'état pulvérulent.

D'après M. Payen, on obtient le protoxyde de plomb sous la forme d'octaèdres blancs et transparents, en versant un grand excès d'ammoniaque dans une dissolution d'acétate de plomb et abandonnant la liqueur à elle-même pendant plusieurs jours.

Suivant M. Mitscherlich, l'oxyde obtenu par ces diverses méthodes, ainsi que celui qu'on obtient par la calcination du métal, n'appartiendraient pas au système régulier, ils dériveraient d'un octaèdre à base rhombe.

Le protoxyde de plomb forme un hydrate qu'on obtient en versant de l'ammoniaque dans la dissolution d'un sel de plomb. Le précipité blanc d'hydrate de plomb qui se sépare se dissout dans la potasse, la soude, etc. La liqueur évaporée laisse déposer des cristaux jaunes-verdâtres, qui deviennent d'un beau jaune quand on les calcine.

D'après M. Fremy, l'hydrate de protoxyde de plomb peut perdre son eau d'hydratation et cristalliser sans entrer en dissolution lorsqu'on le fait bouillir avec de la potasse caustique. L'ammoniaque agit de la même manière.

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate de protoxyde de plomb dans une dissolution concentrée de soude caustique, en ayant soin de maintenir l'oxyde en excès, ce dernier se précipite sous la forme de petits cristaux grenus, rouges, à la condition de laisser refroidir très-lentement la liqueur. Ces cristaux, chauffés et refroidis lentement, conservent leur couleur; ils deviennent jaunes lorsque le refroidissement est brusque.

On connaît une combinaison cristallisée de la chaux avec le protoxyde de plomb. Cette combinaison jouit de la propriété de noircir les cheveux en réagissant sur le soufre de la matière organique; elle est également employée dans la fabrication de l'écaille artificielle.

La composition de cet oxyde est représentée par la formule



L'oxygène se dissout dans la litharge en fusion comme dans l'argent sans former de combinaison : il s'en sépare tout entier par le refroidissement et la solidification de la matière.

La litharge du commerce présente des couleurs bien distinctes, suivant qu'elle se refroidit d'une manière brusque ou que ce refroidissement s'accomplit avec lenteur. Dans le premier cas, elle affecte une couleur jaune; dans le second, elle prend une couleur rouge. Des expériences très-précises ont démontré que cette coloration n'était pas due, comme on le pensait autrefois, à la présence du minium, mais uniquement à une modification moléculaire.

BIOXYDE DE PLOMB. Éq. = 120 ou 1500,0.

§ 862. Pour préparer le bioxyde de plomb, on a recours au minium, que l'on traite par deux méthodes différentes. La première consiste à faire passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension cette substance préalablement réduite en poudre très-fine; il se forme du chlorure de plomb et du bioxyde qui se précipitent ensemble. On reprend par l'eau le précipité jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de chlorure; le bioxyde se trouve ainsi débarrassé du produit qui le souillait.

Dans la seconde méthode, on traite le minium par un excès d'acide azotique affaibli, puis on lave à grande eau la poudre brune qui se sépare. Cette dernière est préférable en ce que, l'azotate de plomb qui se forme étant plus soluble dans l'eau que le chlorure, le lavage du précipité s'effectue beaucoup plus rapidement. Ce dernier une fois terminé, l'oxyde est desséché soit au bain-marie, soit par exposition dans le vide. Cependant avec l'acide azotique on obtient moins de bioxyde.

Le bioxyde de plomb possède une couleur brune qui lui a fait donner le nom d'*oxyde puce*. Par la calcination, il se convertit en protoxyde en dégageant de l'oxygène. Mélangé avec un sixième de son poids de soufre et broyé brusquement dans un mortier, il s'enflamme en laissant du sulfure pour résidu. Traité par l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore et se transforme en protochlo-

ture. Il absorbe l'acide sulfureux en formant du sulfate de plomb. On utilise cette propriété dans l'analyse d'un mélange gazeux pour en séparer cet acide. Suivant Vogel, quand on l'introduit dans du gaz acide sulfureux pur, il s'échauffe au point de devenir rouge.

Il se combine avec la potasse et la soude pour former des sels; cette propriété l'a fait considérer par M. Fremy comme un véritable acide: il lui donne le nom d'*acide plombique*.

Pour obtenir le plombate de potasse, M. Fremy fait usage de la méthode suivante: Il mélange ensemble de la potasse solide et du bioxyde de plomb, qu'il humecte à l'aide d'une petite quantité d'eau, puis il maintient ce mélange en fusion pendant quelque temps dans un creuset d'argent. Le bioxyde de plomb se combine à la potasse. Si l'on reprend la masse par une petite quantité d'eau, puis qu'on l'évapore lentement, le plombate de potasse se précipite en petits cristaux blancs, transparents, rhomboédriques.

Ce sel attire l'humidité de l'air. Une liqueur alcaline le dissout sans lui faire éprouver aucune altération. L'eau pure le décompose en formant du biplombate de potasse qui donne à la liqueur une coloration brune, et de l'acide plombique hydraté se dépose ensuite.

Soumis à l'action d'une température élevée, le plombate de potasse se décompose en laissant dégager de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

M. Fremy lui assigne la formule



Le plombate de soude se prépare comme celui de potasse; il est moins stable encore que ce dernier.

Les plombates de chaux, de baryte et de strontiane s'obtiennent en calcinant la litharge avec l'une ou l'autre de ces bases.

Les oxydes solubles dans la potasse peuvent former avec le plombate de potasse des plombates insolubles par double décomposition.

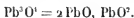
La composition de l'acide plombique est exprimée par la formule



MINIUM.

§ 863. Quand on soumet à l'action d'une chaleur convenablement ménagée le massicot, c'est-à-dire le protoxyde jaune pulvérulent, obtenu par l'action de l'air sur le plomb à une température peu élevée, il se transforme en une matière d'un rouge orangé qui constitue le minium. Le massicot absorbe une quantité d'oxygène d'autant plus grande, que l'opération a été plus longtemps prolongée, en même temps la coloration rouge devient plus intense. Cette oxydation s'effectue dans des fours à deux étages; dans le premier, où la température est la plus élevée, on opère la transformation du plomb en massicot, et ce massicot, qu'on lave pour séparer les traces de plomb qu'il contient, est ensuite placé dans le second étage du four où, par suite de la fixation d'une nouvelle quantité d'oxygène, il se convertit en minium.

La composition du minium varie avec la quantité d'oxygène qu'on lui a fait absorber; mais lorsqu'il s'est chargé de toute la proportion de gaz qu'il peut prendre, c'est-à-dire jusqu'à ce que la balance n'accuse plus d'augmentation sensible, on peut la représenter par la formule



C'est, comme on le voit, un composé de protoxyde et de bioxyde de plomb; en effet, si on le traite par l'acide azotique, le protoxyde est dissous, tandis qu'il reste un résidu, qui est le bioxyde ou oxyde puce. Le minium n'étant attaqué ni par l'acétate neutre de plomb ni par l'eau sucrée, rien n'est plus facile que de déterminer la proportion de minium pur contenu dans un minium du commerce; il suffira pour cela de faire agir une dissolution de l'un ou de l'autre de ces corps sur un poids déterminé de cette substance, en épuiser l'action, laver à l'eau pure, sécher, et déterminer enfin le poids du résidu.

M. Fremy s'est procuré synthétiquement du minium par voie humide en faisant dissoudre de la litharge dans une solution concentrée de potasse caustique, et versant dans cette liqueur une dissolution d'un plombate alcalin. Il se forme un précipité jaune hydraté qui, par la dessiccation à une basse température, se transforme en minium anhydre qui est d'un très-beau rouge.

Par une première calcination du massicot à l'air, on n'opère pas sa conversion en minium; à chaque nouvelle opération le produit renferme des proportions croissantes d'oxygène, par suite leur valeur n'est pas la même. On les distingue dans les arts par les noms de *minium un feu*, *deux feux*, etc.

Le minium est généralement employé pour la peinture à l'huile et la fabrication du cristal.

En remplaçant la litharge par du carbonate de plomb, on obtient un minium d'une couleur plus pâle, auquel on donne le nom de *mine orange*.

SULFURE DE PLOMB. Éq. = 120 ou 1500,0.

§ 864. On connaît plusieurs combinaisons du plomb avec le soufre; la plus importante est celle qu'on désigne sous le nom de *sulfure de plomb*, et que les minéralogistes appellent *galène*. Sa formule PbS correspond au protoxyde de plomb PbO .

Ce sulfure se présente dans la nature sous la forme de cristaux cubiques brillants à éclat métallique, d'un gris bleuâtre.

On peut l'obtenir artificiellement en fondant ensemble du plomb avec du soufre; la combinaison s'opère avec dégagement de chaleur et de lumière. On calcine de nouveau le sulfure avec du soufre pour l'obtenir pur. Chauffé jusqu'au rouge, il fond, puis se sublime si la température est suffisamment élevée; par le refroidissement il se prend en une masse cristalline possédant l'aspect métallique.

On l'obtient par voie humide en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans la dissolution d'un sel de plomb; il se dépose alors une substance brune qui devient noire en se rassemblant. Si la dissolution renferme une forte proportion d'acide phosphorique, ce composé se dépose à l'état de paillettes grises douées de l'éclat métallique.

Le sulfure de plomb est très-peu soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus. Ces acides concentrés le décomposent en dégageant de l'acide sulfhydrique, le second donne en outre de l'acide sulfureux. L'acide azotique faible le transforme entièrement en azotate de plomb avec séparation de soufre. Si l'acide azotique est très-concentré, tout le soufre passe à l'état d'acide sulfurique, et l'on obtient un dépôt de sulfate de plomb.

§ 865. Le *sous-sulfure de plomb* qui se produit dans la métallurgie du plomb, et dont nous aurons l'occasion de constater la formation en traitant cette question, se représente par la formule



On connaît d'autres sulfures de plomb contenant une plus grande proportion de soufre, mais ils sont trop peu connus pour que nous en parlions ici.

CHLORURE DE PLOMB. Éq. = 139,5 ou 1743,75.

§ 866. L'acide chlorhydrique n'attaque le plomb que très-lentement et avec le concours de l'air en le transformant en chlorure. On obtient plus facilement ce dernier en traitant la litharge ou le protoxyde de plomb par l'acide chlorhydrique. Si l'acide est étendu et bouillant, le chlorure se dépose par le refroidissement sous la forme de belles aiguilles satinées. Lorsqu'on verse un chlorure dans la dissolution d'un sel de plomb, on obtient un précipité blanc, composé de petits cristaux microscopiques et qui n'est autre encore que du chlorure de plomb. Enfin ce produit peut s'obtenir directement en traitant le plomb métallique par du chlore gazeux.

Le chlorure de plomb fond à la chaleur rouge; à une température plus élevée, il se sublime. Chauffé au contact de l'air, il répand des fumées blanches, et laisse un résidu de protoxyde de plomb. Le chlorure de plomb fondu donne par le refroidissement une masse incolore, translucide, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *plomb corné*.

La composition du chlorure de plomb est exprimée par la formule



Le chlorure de plomb se combine en plusieurs proportions avec le protoxyde et forme des composés qui peuvent contenir jusqu'à sept fois autant de plomb que le chlorure. On obtient ainsi des oxychlorures colorés en jaune, qui sont connus sous les noms de *jaune minéral*, *jaune de Cassel*, *jaune de Turner*.

D'après Turner, qui le premier fit connaître ces combinaisons, on prépare le composé jaune qui porte son nom, en faisant fondre 10 parties de protoxyde de plomb avec 1 partie de sel ammoniac. La masse fondue et refroidie lentement forme des cristaux cubiques

d'un jaune très-riche, si l'oxyde employé est bien pur. On l'obtient encore en faisant digérer 1 partie de sel marin avec 7 parties de protoxyde de plomb et ajoutant un peu d'eau pour réduire le mélange à l'état pâteux. Le mélange est abandonné à lui-même pendant quelque temps, il se gonfle, et si l'on reprend le précipité blanc par l'eau pour enlever la soude qui a pris naissance et qu'on le chauffe assez pour en déterminer la fusion, il perd son eau de combinaison et prend une belle coloration jaune. Turner lui assigne la formule



BROMURE DE PLOMB. Éq. = 184 ou 2300,0.

§ 867. Ce composé, qui présente la plus grande ressemblance avec le chlorure, est presque insoluble dans l'eau froide. L'eau bouillante le dissout en faible proportion et l'abandonne par le refroidissement sous la forme d'aiguilles blanches satinées.

Le bromure de plomb fond sous l'influence de la chaleur et se change en un liquide rouge qui prend une couleur citronnée par la solidification. Il forme avec l'oxyde de plomb des combinaisons analogues aux oxychlorures.

On peut l'obtenir soit par double décomposition, soit en faisant agir un excès d'acide bromhydrique sur la litharge ou le carbonate de plomb.

La composition du bromure de plomb est exprimée par la formule



IODURE DE PLOMB. Éq. = 231 ou 2887,50.

§ 868. L'iode forme avec le plomb une combinaison que l'on produit généralement quand on veut reconnaître le plomb ou ses combinaisons. Cette réaction est en effet caractéristique.

Cet iodure s'obtient quand on traite une dissolution d'un sel de plomb par l'iodure de potassium; il se forme un précipité jaune cristallin; si les liqueurs ont été employées bouillantes, l'iodure formé se précipite par le refroidissement sous la forme de belles écailles d'un jaune d'or.

Ce corps est très-peu soluble dans l'eau froide, il l'est beaucoup plus dans l'eau bouillante; 1 partie d'iodure de plomb se dissout,

en effet, dans 194 parties d'eau bouillante, tandis qu'il exige 1235 parties d'eau froide.

Suivant Boullay, lorsqu'on fait agir un excès d'iodure alcalin sur l'iodure de plomb, il se forme un composé qui renferme 2 équivalents d'iodure alcalin pour 1 équivalent d'iodure de plomb.

La composition de l'iodure de plomb est exprimée par la formule



ARSÉNIURE DE PLOMB.

§ 869. Le plomb s'unit directement par voie sèche à l'arsenic et forme une combinaison bien définie. Ce composé prend également naissance lorsqu'on chauffe du plomb avec l'acide arsénieux, il est alors accompagné d'arséniate. Cet arséniure est cassant et d'une texture lamelleuse.

L'addition d'une quantité très-minime d'arsenic au plomb donne à ce métal la propriété de s'arrondir facilement. De là l'introduction de 1 à 2 millièmes d'arsenic dans la fabrication du plomb de chasse.

SULFATE DE PLOMB. Éq. = 152 ou 1900,0.

§ 870. Le sulfate de plomb existe tout formé dans la nature, mais c'est un minéral assez rare. On le prépare par double décomposition en versant de l'acide sulfurique ou la dissolution d'un sulfate dans la dissolution d'un sel de plomb. Il se forme alors un précipité blanc très-lourd, presque entièrement insoluble dans l'eau.

Les acides n'exercent pas tous la même action sur le sulfate de plomb ; l'acide sulfurique en dissout de très-petites quantités qu'il abandonne quand on vient à l'étendre d'eau. L'acide chlorhydrique le décompose en produisant du chlorure de plomb qui se dépose en paillettes cristallines ; mais si l'on étend d'eau, le sulfate se régénère.

La chaleur est sans action sur le sulfate de plomb.

D'après Berthier, le sulfate de plomb est décomposé par le charbon. Les produits de la décomposition varient avec la température et la quantité de charbon employée : on obtient du sulfure de plomb, un sous-sulfure ou du plomb métallique.

Le zinc et le fer décomposent le sulfate de plomb tenu en suspension dans l'eau acidulée; du plomb métallique se sépare, et l'on obtient des sulfates de fer ou de zinc. Le carbonate de soude le transforme également en carbonate de plomb, soit qu'on opère par voie sèche ou par voie humide.

Le sulfate de plomb se produit accidentellement en quantités considérables dans les fabriques de toiles peintes lorsqu'on fait réagir l'un sur l'autre l'acétate de plomb et le sulfate d'alumine en vue de préparer de l'acétate d'alumine.

La composition du sulfate de plomb est exprimée par la formule



AZOTATE DE PLOMB. Éq. = 166 ou 2075,0.

§ 871. Ce sel s'obtient en dissolvant le plomb métallique, les oxydes ou le carbonate, dans l'acide azotique en excès. La dissolution évaporée laisse déposer des cristaux octaédriques réguliers qui sont tantôt transparents, tantôt blancs et opaques, et toujours anhydres. Il se dissout dans 7 parties d'eau froide et dans une quantité d'eau bouillante beaucoup moindre. Il est complètement insoluble dans l'alcool. Les cristaux décrépitent au feu, et si l'on élève la température, ils fondent et se décomposent ensuite en oxygène et en acide hypoazotique, il reste un résidu jauné de protoxyde de plomb. Nous avons mis à profit cette réaction § 110, pour la préparation de l'acide hypoazotique.

On obtient un sous-azotate de plomb



en faisant bouillir une dissolution étendue d'azotate avec du protoxyde de plomb en poudre fine; il se précipite sous forme d'écailles fines. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide.

On connaît encore un azotate de plomb contenant une plus grande quantité d'oxyde que le précédent. Cet azotate s'obtient en traitant l'azotate de plomb par l'ammoniaque, et ayant soin de laisser un excès d'azotate. Le précipité blanc qui se forme est soluble en petite proportion dans l'eau pure, et insoluble dans l'eau contenant un sel en dissolution. Ce sel, étant chauffé, perd ses 3 équivalents d'eau et devient jaune, mais il reprend sa couleur

blanche en se refroidissant. Un grand excès d'ammoniaque le décompose, en produisant du protoxyde de plomb hydraté.

La composition de ce produit se représente par la formule



§ 872. Lorsqu'on fait digérer des lames minces de plomb avec une dissolution chaude d'azotate de plomb, la liqueur prend bientôt une teinte jaunâtre, et laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'un beau jaune dont la composition est exprimée par la formule



Une dissolution de carbonate de potasse les décompose même à froid en produisant de l'azotate et de l'azotite. Les cristaux jaunes doivent être considérés, d'après cela, comme une combinaison d'azotate et d'azotite de protoxyde de plomb. La formule qui représente leur composition doit alors être écrite de la manière suivante :

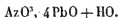


* Si l'on emploie un excès de plomb et que l'on fasse digérer plus longtemps les matières, on obtient des cristaux orangés dont la composition est exprimée par la formule



Une dissolution de carbonate alcalin les décompose, comme les précédents, en azotate et azotite.

Enfin, par une ébullition prolongée avec un excès de plomb métallique, on obtient des cristaux roses qui sont un azotite quadribasique



Si l'on met ce sel en suspension dans l'eau, puis qu'on fasse passer à travers la liqueur un courant d'acide carbonique, il se sépare du carbonate de plomb, et la liqueur laisse déposer de l'azotite neutre



sous la forme de prismes jaunes.

Ces observations intéressantes sont dues à M. Chevreul.

PHOSPHATES DE PLOMB.

§ 873. Quand on verse goutte à goutte du phosphate de soude, $(2\text{NaO} + \text{HO})\text{PhO}^3 + 24\text{HO}$, dans la dissolution bouillante du chlorure de plomb, il se forme un précipité blanc, insoluble dans l'eau. Ce précipité se dissout dans l'acide azotique. Fondu au chalumeau, il produit une masse jaune qui cristallise par le refroidissement.

On obtient un autre phosphate de plomb, $3\text{PbO}, \text{PhO}^3$, en versant une dissolution bouillante de chlorure de plomb dans une dissolution de biphosphate de soude, ou bien en traitant le phosphate précédent par l'ammoniaque. C'est un précipité blanc, insoluble dans l'eau bouillante. Chauffé au chalumeau avec du charbon, ce sel se détruit : l'oxyde en excès est réduit, et le phosphate neutre fond en une perle incolore.

CHROMATES DE PLOMB.

§ 874. Le chromate de plomb neutre se rencontre dans le règne minéral : il est connu sous le nom de *plomb rouge* et cristallise en prismes de couleur orangée qui, par la pulvérisation, donnent une poussière jaune. On l'obtient artificiellement en versant une dissolution d'acétate neutre de plomb dans la dissolution du chromate de potasse neutre ; il se forme un précipité jaune, dont la nuance est plus ou moins foncée, suivant que les liqueurs employées sont plus ou moins neutres. M. Liebig propose une méthode qui consiste à faire digérer ensemble, à la température de l'ébullition, du sulfate de plomb tenu en suspension dans une dissolution de chromate neutre de potasse.

Le chromate neutre de plomb est sensiblement soluble dans les acides ; un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool le décompose en produisant de l'éther chlorhydrique et du chlorure de plomb. Le chromate de plomb est soluble dans la potasse caustique. Ce sel, désigné dans le commerce sous le nom de *jaune de chrome*, est employé dans la peinture. Sa composition se représente par la formule



Le chromate bibasique $2\text{PbO}, \text{CrO}^3$ se prépare par la voie sèche

en projetant par petites parties, dans du nitre en fusion et dont la température est voisine du rouge, du chromate neutre de plomb. Une partie de l'acide chromique déplace l'acide azotique du nitre, et la masse devient noire. On arrête l'opération en ayant soin de conserver un excès de nitre; on décante le liquide qui surnage les cristaux, et quand le résidu est complètement froid, on le traite le plus rapidement possible par de l'eau qui dissout le nitrate et le chromate neutre de potasse qui ont pris naissance.

Le chromate de plomb bibasique préparé par ce procédé présente l'aspect d'une poudre cristalline rouge de cinabre. Il est employé en peinture et dans l'impression des toiles peintes.

ACÉTATES DE PLOMB.

§ 873. L'acétate neutre de plomb se prépare en grand en traitant la litharge par de l'acide acétique, et ayant soin d'arrêter l'opération aussitôt que la liqueur est devenue neutre; on l'évapore lentement : elle laisse alors déposer des cristaux neutres d'acétate de plomb qui ont pour formule



Quand on veut obtenir ce sel parfaitement neutre, on opère de la manière suivante : On place des morceaux de plomb mince dans un vase très-plat, contenant du vinaigre distillé, en ayant soin qu'une partie du plomb seulement baigne dans le liquide. Le métal placé extérieurement s'oxyde aux dépens de l'air, et, lorsqu'il est devenu complètement blanc, on le fait tremper à son tour dans l'acide. On continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus d'oxyde. La liqueur évaporée laisse déposer des cristaux d'acétate de plomb d'une neutralité parfaite.

L'acétate neutre de plomb possède une saveur d'abord sucrée, puis astringente; il est soluble dans l'eau et l'alcool. La dissolution de ce sel exposée à l'air absorbe un peu d'acide carbonique, et la liqueur devient acide. Chauffé à + 57 degrés environ, il fond dans son eau de cristallisation. Exposé dans un courant d'air sec, il s'effleurit et devient alors susceptible d'absorber l'acide carbonique en perdant de l'acide acétique qui se volatilise. Placé dans

le vide au-dessus de l'acide sulfurique, il perd son eau de cristallisation et se réduit en poudre.

Quand on fait bouillir une dissolution d'acétate neutre de plomb avec de la litharge, dans la proportion de 1 partie de litharge pour 2 d'acétate, le sel qui prend naissance se dépose en paillettes nacrées quand on l'abandonne dans un endroit frais. Ce nouveau sel, qui a pour formule



constitue l'acétate sesquibasique de plomb. Si, au lieu d'abandonner la liqueur à la cristallisation, on l'évapore jusqu'à siccité, il présente l'aspect d'une masse cristalline. D'après Wöhler, on peut obtenir l'acétate basique de plomb en chauffant jusqu'à la température de 280 degrés l'acétate neutre de plomb anhydre : il se dégage de l'acide carbonique et de l'acétone, tandis qu'il reste un résidu qui n'est autre que de l'acétate basique de plomb.

Ce sel est très-soluble dans l'eau ; sa dissolution constitue l'*extract de Saturne* des pharmaciens.

Quand on ajoute au sel précédent une quantité d'oxyde de plomb égale à celle qu'il renferme déjà, on obtient un sel tribasique qui a pour formule



On obtient enfin une quatrième combinaison qui renferme plus d'oxyde de plomb que les précédentes, en faisant bouillir soit l'acétate tribasique, soit l'acétate neutre avec de la litharge en poudre fine, jusqu'à ce qu'il refuse d'en dissoudre. Le sel qui prend naissance se précipite par le refroidissement sous la forme d'une poudre blanche très-peu soluble dans l'eau.

Ce sel a pour formule



C'est un acétate sexbasique.

CARBONATE DE PLOMB.

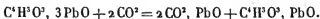
§ 876. On rencontre le carbonate de plomb dans la nature ; il forme des cristaux blancs transparents, isomorphes avec l'arragonite, qui sont connus sous le nom de *plomb carbonaté*. On le pré-

pare artificiellement en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la dissolution d'un sel basique de plomb; le sel basique se transforme en sel neutre, tandis que l'excès d'oxyde de plomb se précipite à l'état de carbonate. On peut encore l'obtenir par double décomposition en versant un carbonate alcalin dans la dissolution d'un sel de plomb.

Ce sel se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau. La calcination lui fait perdre son acide carbonique; bouilli avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, il laisse déposer, d'après M. Calvert, de petits cristaux cubiques rouges d'oxyde de plomb.

§ 877. On prépare en grand, dans le commerce, ce carbonate de plomb, qui est connu sous le nom de *blanc de plomb*, ou *céruse*. On emploie, à cet effet, deux procédés : l'un qui est connu sous le nom de *procédé de Clichy*, et qui consiste à décomposer l'acétate basique de plomb par l'acide carbonique; l'autre, qui a pris naissance en Hollande, et qui, pour cette raison, est connu sous le nom de *procédé hollandais*.

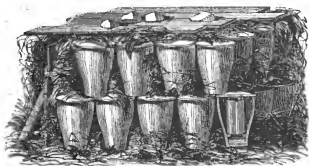
Le mode de préparation connu sous le nom de *procédé de Clichy*, consiste à faire arriver un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'acétate tribasique de plomb; l'acide carbonique est fourni par un feu de charbon qui sert à chauffer la chaudière dans laquelle s'opère la transformation de l'acétate neutre en acétate basique. L'acétate basique se décompose, il se précipite du carbonate de plomb et il reste une liqueur légèrement acide contenant beaucoup d'acétate de plomb. Cette liqueur est ramenée par une digestion sur de la litharge à l'état d'acétate basique et peut servir à une autre opération. Quant au carbonate de plomb, il est lavé à grande eau, puis placé sur une aire en plâtre qui absorbe la majeure partie de ce liquide, il est ensuite séché à une basse température. Le carbonate de plomb, préparé par cette méthode, est d'un blanc de neige. La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation



Dans le procédé hollandais (*fig. 204*), on roule en spirale des feuilles de plomb de 15 centimètres de hauteur sur 60 centimètres à 1 mètre de largeur. On a soin de laisser un intervalle de 1 à

2 centimètres entre les feuilles qu'on dispose dans des pots en grès

Fig. 204.



vernissés, munis, à quelques centimètres du fond, d'un rebord sur lequel on appuie le rouleau. On place au fond des pots une certaine quantité de vinaigre de mauvaise qualité; les pots sont disposés l'un à côté de l'autre dans du fumier de cheval et recouverts de paille. Sous l'influence de l'air et de la chaleur développée par le fumier, le plomb s'oxyde et se transforme graduellement en sous-acétate de plomb, sur lequel agit l'acide carbonique. Au bout d'une quinzaine de jours environ, le plomb se trouve en partie transformé en carbonate que l'on détache en battant les rouleaux. La matière détachée des feuilles est amenée par le broyage à l'état d'une poudre fine et purifiée par lévigation. On la fait ensuite sécher comme dans l'autre procédé.

La céruse ainsi préparée n'est ordinairement pas blanche comme celle que fournit le procédé de Clichy; elle contient toujours une petite quantité de sulfure de plomb, provenant du soufre de la matière organique, qui la colore en gris.

La céruse est employée pour la peinture à l'huile. On la mêle souvent avec une certaine quantité de sulfate de plomb ou de carbonates de chaux et de baryte; mais la fraude est très-facile à reconnaître en traitant la substance par de l'acide azotique affaibli qui dissout la céruse et les autres carbonates, et ne dissout pas le sulfate de plomb. En faisant passer ensuite à travers la liqueur un courant d'acide sulfhydrique, on pourra reconnaître dans la liqueur filtrée l'existence de la chaux ou de la baryte.

ALLIAGES.

§ 878. Le plomb se combine avec la plupart des métaux pour former des alliages, mais les plus importants sont ceux qui résultent de sa combinaison avec l'étain et l'antimoine.

Le plomb s'allie directement au potassium et au sodium. On peut encore obtenir ces alliages en chauffant le plomb avec des alcalis et du charbon ou bien avec du flux noir. Ces alliages décomposent l'eau.

L'alliage de plomb et d'étain à parties égales constitue la soudure des ferblantiers; celle des plombiers renferme 2 parties de plomb pour 1 d'étain.

Les potiers d'étain emploient un alliage qui varie suivant l'usage auquel on destine l'objet à fabriquer. Le plus usité contient 12 à 18 pour 100 de plomb.

D'après M. Kupfer, la fusibilité des alliages formés par ces deux métaux varie dans des limites fort étendues, suivant leur composition; c'est ce dont on peut facilement se rendre compte à l'inspection du tableau suivant :

L'alliage formé de Sn^4Pb fond à 194° ,

»	Sn^4Pb	»	189,
»	Sn^3Pb	»	186,
»	Sn^2Pb	»	196,
»	Sn Pb	»	241,
»	Sn Pb^3	»	289.

L'alliage le plus fusible est, comme on voit, celui dont la composition est comprise entre

Sn^4Pb et Sn^3Pb ,

c'est-à-dire dont les proportions des métaux constituants varient entre

	69,5 d'étain et 30,5 de plomb,
et	63,2 » 36,8 »

Si aux deux métaux précédents, le plomb et l'étain, on ajoute un troisième métal, le bismuth, on obtient un alliage qui fond à une température inférieure à 100 degrés. Cet alliage est connu

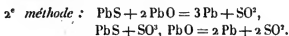
sous le nom d'*alliage de Darcet*; il est formé dans la proportion de 8 parties de bismuth, de 5 de plomb et 3 d'étain. En ajoutant à l'alliage précédent un peu de mercure, on obtient un produit qui fond à une température encore bien inférieure.

Le plomb et l'antimoine peuvent former un très-grand nombre d'alliages; le plus important est employé dans la fabrication des caractères d'imprimerie. Il est formé de 78 à 80 de plomb pour 22 à 20 d'antimoine.

EXTRACTION DU PLOMB.

§ 879. On rencontre dans la nature un grand nombre de minéraux renfermant du plomb; mais les deux seuls qui soient assez abondants pour servir à son extraction et qu'on puisse considérer comme de véritables minerais de ce métal, sont le carbonate, et le sulfure qu'on désigne sous le nom de *galène*. C'est ordinairement de la galène qu'on retire le plomb consommé dans les arts. A cet effet, on peut employer deux méthodes : l'une, qui consiste à faire agir le fer sur ce sulfure; l'autre, qu'on désigne sous le nom de *méthode par réaction*, repose sur l'action réciproque de l'oxyde et du sulfate sur le sulfure.

Ces réactions peuvent se représenter à l'aide des équations suivantes :



La première méthode est surtout applicable aux minerais dont la gangue est riche en silice. Ces minerais se prêteraient, en effet, difficilement à l'emploi du procédé par réaction, car il se formerait dans ce cas un silicate qui n'exerce aucune action sur le sulfure. La fusion s'exécute dans un fourneau à cuve terminé par un creuset qui sort en partie du fourneau. Un canal de coulée débouche à la partie inférieure de ce creuset, et permet de faire écouler les produits liquides qui s'y sont accumulés dans un creuset extérieur. Par la réaction des matières mises en expérience, il se forme du plomb métallique et des sous-sulfures qu'on désigne sous le nom de *mattes*, qu'on traite ultérieurement.

Lorsque la gangue est peu siliceuse, on préfère employer la méthode par réaction. A cet effet, on grille le minerai, convenablement préparé, sur la sole d'un four à réverbère à la chaleur du rouge sombre; il se produit tout à la fois de l'acide sulfureux qui se dégage sous forme de gaz dans l'atmosphère, et de l'oxyde et du sulfate de plomb, qui se mélangent à la galène inaltérée. Dans le but de faciliter le grillage, l'ouvrier remue constamment la masse avec un ringard, afin de renouveler les surfaces. Lorsque l'ouvrier reconnaît à certains signes que la quantité de minerai grillé est suffisante, il ferme tous les ouvreaux pour empêcher l'accès de l'air, et donne un violent coup de feu. Si le sulfate, l'oxyde et le sulfure se trouvaient dans les proportions convenables, on n'obtiendrait que du plomb, le soufre se dégageant en entier à l'état d'acide sulfureux. Mais comme il n'est pas possible de réaliser pratiquement ces conditions, il s'ensuit qu'on obtient, en même temps que du plomb métallique, un sous-sulfure Pb^2S . Ce dernier constitue un matte très-fusible qu'on soumet à son tour au même traitement pour en retirer une nouvelle quantité de plomb.

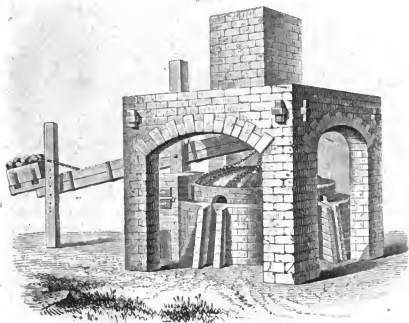
§ 880. Le sulfure de plomb, ou galène, contenant souvent une certaine proportion d'argent, on dirige le traitement du minerai de telle sorte, qu'on puisse obtenir séparément ces deux métaux.

Après avoir fait subir au minerai les différents traitements nécessaires pour le transformer en plomb métallique, on part de ce métal, auquel on donne le nom de *plomb d'œuvre*, pour en séparer l'argent par le procédé de la coupellation. Ce procédé, sur lequel nous donnerons un peu plus loin quelques détails en traitant de l'analyse des alliages des monnaies d'argent, est basé sur la propriété que possède le plomb de s'oxyder à l'air, tandis que l'argent, n'éprouvant aucune altération dans ces circonstances, se concentre de plus en plus dans la masse, jusqu'à rester absolument seul. Cette coupellation diffère néanmoins de celle qu'on exécute dans les laboratoires d'essais, en ce que la litharge qui se forme par l'action de l'oxygène atmosphérique, au lieu d'être éliminée par imbibition dans la coupelle, s'écoule en dehors du fourneau au fur et à mesure de sa production.

Le fourneau de coupellation (*fig. 205*) n'est autre chose qu'un fourneau à réverbère dont la sole présente la forme d'une calotte

sphérique. Cette sole, qui constitue la coupelle, est formée de

Fig. 205.



briques réfractaires sur lesquelles on applique des couches successives d'une substance qui doit résister, autant que possible, à l'imbibition et à l'action érosive de la litharge; à cet effet, on emploie de la marne qu'on tasse fortement avec un pilon. Un couvercle en tôle, qu'on peut manœuvrer à l'aide d'une grue, sert à former la voûte du four.

Le métal étant fondu, on fait arriver dans l'intérieur du fourneau, à l'aide de deux soufflets, une grande masse d'air qu'on projette à la surface du bain, en même temps qu'on élève un peu plus la température; le plomb fondu prend une forme convexe, c'est-à-dire que ses bords s'arrondissent et s'isolent du fond de la coupelle, de manière à laisser un espace vide dans lequel vient se rendre la litharge au fur et à mesure qu'elle se forme. Pour éviter que cette litharge ne vienne couvrir la surface du métal en fusion, et, par conséquent, empêcher son contact avec l'oxygène échauffé, on la fait écouler constamment; et pour cela il suffit d'entailler le

fourneau dans un de ses points jusqu'au niveau du métal liquide et de l'abaisser au fur et à mesure qu'il diminue : la litharge s'écoulant par cette entaille arrive dans un emplacement disposé pour la recevoir. On continue l'opération tant qu'il se forme de la litharge, et l'argent reste seul sous la forme d'un pain plus ou moins volumineux.

Au moment où l'opération est terminée, il se manifeste un phénomène qu'on appelle *l'iris*, immédiatement suivi de *l'éclair*. Ce phénomène est dû au refroidissement subit qu'éprouve l'argent lorsque, privé de plomb, la chaleur dégagée par la combinaison chimique vient à manquer tout à coup. D'un autre côté, la pellicule de litharge qui se produit à la fin, étant très-mince, présente les différentes nuances des bulles de savon, et finit par disparaître complètement en laissant à nu la surface du métal.

Aussitôt que l'éclair est apparu, on verse sur la sole du four de l'eau chaude, puis de l'eau froide pour séparer le gâteau d'argent solidifié. Cet argent, qui contient encore une certaine quantité de plomb, $\frac{1}{10}$ environ, est connu sous le nom d'*argent de coupelle*. Pour l'obtenir dans un état de pureté plus considérable, on est obligé de le soumettre au *raffinage*.

Cette opération consiste en une seconde coupellation, qui s'effectue cette fois dans une coupelle poreuse destinée à absorber les oxydes liquides provenant de l'oxydation des métaux étrangers qui accompagnent l'argent. On active la combustion à l'aide d'un soufflet qui permet d'injecter dans le four une grande quantité d'air. Lorsqu'il ne se forme plus de taches à la surface, l'affinage peut être considéré comme terminé; l'argent retient alors au plus $\frac{1}{100}$ de métaux étrangers.

Les plombs pauvres qui contiennent moins de 0^{sr}, 2 d'argent par kilogramme, ne sauraient être passés à la coupelle avec bénéfice, les frais de coupellation ne pouvant dans ces conditions être couverts par le produit de l'argent qu'on en retirerait.

Un métallurgiste anglais, nommé Patinson, est parvenu à exploiter des plombs ne renfermant que des traces d'argent, en se fondant sur cette observation, que lorsqu'on laisse refroidir lentement des plombs argentifères fondus, du plomb pur se solidifie d'abord, tandis que l'argent se concentre dans les dernières portions qui se figent. En répétant cette opération un certain nombre de

fois, on finit par obtenir un alliage suffisamment riche pour pouvoir être coupellé d'une manière avantageuse.

Ce procédé d'affinage par cristallisation est particulièrement applicable aux plombs qui ne contiennent pas de zinc, d'antimoine et de fer. Dans ce cas, on le purifie par un traitement au four à réverbère; les métaux étrangers, s'oxydant avant le plomb, se trouvent par suite entraînés dans les scories.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PLOMB.

§ 881. Les sels de plomb sont incolores quand ils sont neutres et combinés à un acide incolore; les sels basiques présentent une couleur jaunâtre plus ou moins prononcée. Ils ont une saveur sucrée.

Ils donnent avec la potasse et la soude un précipité blanc d'hydrate de protoxyde de plomb, soluble dans un excès du réactif.

Les carbonates alcalins donnent un précipité blanc de carbonate de plomb qu'un excès de réactif ne redissout pas.

Les sulfates solubles donnent avec les sels de plomb un précipité blanc de sulfate de plomb insoluble, qu'il est impossible de confondre avec le sulfate de baryte, en ce que ce dernier n'est pas coloré en noir par l'hydrogène sulfuré.

L'acide sulfhydrique et les sulphydrates alcalins produisent un précipité noir dans toutes les dissolutions des sels de plomb, soit basiques, neutres ou acides.

Le cyanoferrure de potassium donne un précipité blanc.

L'acide chlorhydrique ou les chlorures solubles donnent avec une dissolution concentrée et chaude d'un sel de plomb un précipité blanc de chlorure, qui se dépose sous forme cristalline par le refroidissement de la liqueur. Les iodures agissent de la même manière, seulement le précipité cristallin qui se forme présente l'aspect de paillettes jaunes d'or.

Le zinc, le fer et l'étain précipitent le plomb de ses dissolutions à l'état métallique.

Chauffés au chalumeau avec du charbon, les sels de plomb donnent un globule de plomb métallique que l'on reconnaît à ses propriétés.

CHAPITRE QUARANTE-QUATRIÈME.

CUIVRE.

Préparation du cuivre dans les laboratoires. — Propriétés physiques et chimiques de ce métal. — Oxydes de cuivre. — Oxydule. — Protoxyde. — Bioxyde. — Acide cuivrique. — Hydrure de cuivre. — Azoture de cuivre. — Sulfures de cuivre. — Chlorures de cuivre. — Sulfate de cuivre. — Azotate de cuivre. — Carbonate de cuivre. — Arsénite de cuivre. — Acétate de cuivre. — Alliages de cuivre. — Laitons et bronzes. — Principe métallurgique de l'extraction du cuivre. — Caractères des sels de cuivre.

CUIVRE. $E_{\text{q.}} = 31,75$ ou $396,50$.

§ 882. Le cuivre se rencontre tantôt à l'état natif et cristallisé sous la forme de cubes ou d'octaèdres, tantôt uni au soufre, à l'oxygène, à l'arsenic, etc.

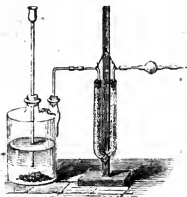
Ce métal paraît avoir été connu dans l'antiquité la plus reculée; les anciens l'employaient à la confection des armes et de divers instruments tranchants.

Les Grecs et les Romains l'appelèrent *cyprium*, du nom de l'île de Chypre consacrée à Vénus, d'où ils le tiraient; ce nom s'est changé, par la suite, en celui de *cuprum*, cuivre, qu'il possède encore aujourd'hui.

Le cuivre du commerce n'est pas chimiquement pur; il contient presque toujours des traces de fer. Pour obtenir ce métal dans un état de pureté parfaite, on plonge dans la dissolution d'un de ses sels une lame de fer bien décapée; le cuivre se dépose sur la lame, on le sépare de la liqueur par décantation, puis on le fait digérer pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique, qui enlève les dernières traces de fer. Après l'avoir lavé pendant longtemps, on le dessèche et on le fait fondre ensuite dans un creuset avec du borax, auquel on a ajouté un peu d'oxyde de cuivre; on obtient de la sorte un culot de cuivre métallique.

On l'obtient encore parfaitement pur, en réduisant l'oxyde de

Fig. 206.



cuivre par l'hydrogène; la réduction (fig. 206) s'opère à une température inférieure à celle du rouge; on obtient ainsi du cuivre en poudre très-divisée.

On se procure ce métal dans un plus grand état d'agrégation, doué d'une belle couleur rouge et quelquefois cristallisé, par la réduction du chlorure, au moyen de l'hydrogène, à la température rouge.

§ 883. Le cuivre pur possède une couleur brun-rougeâtre

clair, caractéristique. Il acquiert un très-bel éclat par le polissage; il est très-malléable: on peut le réduire en feuilles minces et l'étirer en fils très-fins. Un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre peut supporter un poids de 151 kilogrammes sans se rompre. Quand on laisse refroidir lentement du cuivre fondu, il cristallise sous la forme de cubes. Sa densité varie entre 8,85. pour le cuivre fondu, et 8,95 pour le cuivre forgé et laminé.

Soumis à l'action d'une température très-élevée, le cuivre émet des vapeurs qui donnent à la flamme une belle couleur verte. Néanmoins, lorsqu'on maintient ce métal pendant plusieurs heures dans un four à porcelaine, il ne perd qu'une fraction très-faible de son poids.

Le cuivre soumis à l'action de l'air ou de l'oxygène secs, à la température ordinaire, n'éprouve aucune modification. Si l'on élève la température jusqu'au rouge, il se recouvre d'abord d'une couche d'un rouge violacé fort riche, et finit par se transformer en une matière noire, qui n'est autre chose que du protoxyde de cuivre anhydre. L'air humide le transforme en une matière verdâtre, composée d'hydrate et de carbonate de protoxyde de cuivre; c'est un hydrocarbonate. Tel est le phénomène que vous présentent les statues de bronze exposées à l'air dans les lieux publics.

En présence des vapeurs ammoniacales, le cuivre absorbe tout

à la fois l'oxygène et l'azote de l'air, pour engendrer, suivant M. Peligot, un azotite basique de cuivre qui jouit, à la manière du réactif de M. Schweitzer, de la curieuse propriété de dissoudre la cellulose.

Le cuivre décompose l'eau pure à une très-haute température, avec dégagement de gaz hydrogène; bouilli avec de l'acide chlorhydrique concentré, il s'y dissout difficilement, avec dégagement d'hydrogène; la dissolution s'opère plus rapidement si l'on fait intervenir l'oxygène. Avec l'acide sulfurique, il ne se produit rien à froid; à chaud, il dégage de l'acide sulfureux. L'acide azotique, même étendu, l'attaque; il se forme un azotate de cuivre, en même temps qu'il se dégage du bioxyde d'azote; si l'opération s'exécute au milieu de l'air, ce gaz se transforme en vapeurs rutilantes.

Les acides organiques oxydent rapidement le cuivre avec le concours de l'oxygène atmosphérique; les corps gras liquides ou solides agissent de la même manière.

OXYDULE DE CUIVRE. Éq. = 71,50 ou 893,0.

§ 884. L'oxydule de cuivre existe tout formé dans la nature; on le rencontre sous forme de masses compactes d'un beau rouge, ou de cristaux octaédriques qui présentent une couleur d'un rouge rubis, lorsqu'ils sont transparents.

On peut l'obtenir à l'aide de divers procédés, que nous allons décrire successivement. La première méthode consiste à chauffer à une très-haute température, dans un creuset de terre, un mélange bien intime d'oxyde noir de cuivre et de cuivre métallique; le mélange est disposé dans le creuset en couches très-minces et superposées; l'oxyde qui se produit alors se présente sous la forme de petites paillettes transparentes. Quand on chauffe au rouge, dans un creuset de terre, du chlorure de cuivre avec du carbonate de soude, on obtient une masse amorphe qui, reprise par l'eau pour séparer le carbonate de soude en excès, laisse déposer une poudre cristalline rouge d'oxydule de cuivre. Enfin, on l'obtient par voie humide, en dissolvant parties égales de sulfate de cuivre et de sucre de raisin, puis ajoutant à la dissolution de la potasse caustique, jusqu'à ce que le précipité qui s'était formé soit complètement redissous; la liqueur soumise à l'ébullition laisse bientôt dé-

poser une poudre rouge cristalline, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave à plusieurs reprises à l'eau distillée. On peut remplacer le sulfate de cuivre par l'acétate; dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'ajouter de la potasse caustique au mélange.

L'oxydule de cuivre bien sec ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire; chauffé, il se transforme en protoxyde de cuivre.

L'oxydule de cuivre peut s'obtenir à l'état d'hydrate en précipitant une dissolution de sous-chlorure de cuivre par la potasse; les flocons jaunes qui se déposent absorbent très-rapidement l'oxygène de l'air. Cet oxyde, sous l'influence de la plupart des acides, se dédouble en cuivre et en protoxyde; il se dissout dans l'ammoniaque en donnant une liqueur incolore qui passe vivement au bleu dès qu'on l'expose au contact de l'air. La formule de cet hydrate est



L'oxydule de cuivre colore les fondants vitreux en rouge rubis; cette coloration passe rapidement au vert sous des influences oxygénantes.

PROTOXYDE DE CUIVRE. Éq. = 39,75 ou 496,5.

§ 885. Ce composé prend naissance lorsqu'on chauffe du cuivre métallique au contact de l'air. Le métal se recouvre, dans cette circonstance, d'une couche noire d'oxyde; si l'on détache cet oxyde, puis qu'on le soumette à une nouvelle calcination, on l'obtient parfaitement pur. On le prépare beaucoup plus commodément encore en décomposant, par la chaleur, de l'azotate ou de l'acétate de cuivre; dans le cas de l'azotate, il se dégage des vapeurs rutilantes; quand on emploie l'acétate, il distille de l'acide acétique; dans l'un ou l'autre cas, le résidu qui reste après la calcination, étant chauffé jusqu'au rouge sombre, donne également du protoxyde de cuivre parfaitement pur. Cet oxyde est noir comme du charbon; chauffé à une très-haute température, il fond et acquiert une cassure cristalline.

M. Becquerel s'est procuré ce produit sous forme de cristaux bien définis, en chauffant au rouge un mélange de 1 partie de protoxyde de cuivre avec 6 parties de potasse caustique très-pure; la

masse refroidie très-lentement et reprise par l'eau abandonne des cristaux qui possèdent un grand éclat métallique.

On obtient un hydrate de protoxyde de cuivre, en versant goutte à goutte la dissolution d'un sel de cuivre dans de la potasse caustique; le précipité bleu-gris qui se forme s'altère rapidement à l'air; chauffé dans de l'eau jusqu'à la température de l'ébullition, il perd son eau d'hydratation, et donne du protoxyde anhydre noir. Les acides le dissolvent facilement en se colorant en bleu. L'ammoniaque le dissout également; la dissolution prend une belle coloration bleue-violacée, connue sous le nom de *bleu céleste*. D'après Berzelius, la coloration ne serait due qu'à la dissolution dans l'ammoniaque de sous-sels doubles, et il le démontre de la manière suivante: Si l'on verse de l'ammoniaque sur du protoxyde de cuivre pur, et que l'on bouche rapidement le vase qui renferme le mélange, il ne se dissout pas traces d'oxyde, et la liqueur reste incolore; mais vient-on à y ajouter une goutte de la dissolution d'un sel d'ammoniaque quelconque, la liqueur prend aussitôt une teinte bleue très-intense. Le protoxyde de cuivre hydraté a pour formule



BIOXYDE DE CUIVRE. Éq. = 47,75 ou 596,5.

§ 886. Cet oxyde, découvert par M. Thenard, s'obtient en traitant l'hydrate de protoxyde de cuivre par un excès de bioxyde d'hydrogène, jusqu'à ce que la couleur bleue du protoxyde se soit changée en jaune verdâtre foncé; on le lave rapidement avec de l'eau distillée, puis on le dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Cet oxyde est très-peu stable, il se décompose spontanément lorsqu'il est humide; la chaleur et les acides le détruisent rapidement; jeté sur des charbons ardents, il se décompose en produisant une petite détonation et en donnant du cuivre métallique.

§ 887. Il existe encore une quatrième combinaison que l'on obtient en chauffant au rouge un mélange de nitre et de cuivre très-divisé; mais ce composé, désigné sous le nom d'*acide cuivrique*, est tellement instable, que jusqu'à présent on n'a pu ni l'étudier, ni déterminer sa composition.

HYDRURE DE CUIVRE. Éq. = 64,50 ou 805,5.

§ 888. M. Wurtz a démontré l'existence d'un hydrure de cuivre qu'il obtient de la manière suivante : On traite par l'acide sulfurique une dissolution de 1 partie d'hypophosphite de baryte dans l'eau ; après avoir séparé le sulfate de baryte, on ajoute 0^{er}, 8 de sulfate de cuivre en dissolution concentrée. Le mélange, chauffé à une température qui ne doit pas excéder 70 degrés, prend d'abord une teinte verte, et laisse déposer des flocons jaunes qui acquièrent bientôt une couleur brune ; on arrête l'opération lorsque des bulles gazeuses commencent à se manifester. Le précipité, lavé avec de l'eau chargée d'acide carbonique, est recueilli sur un filtre et desséché entre des doubles de papier joseph.

L'hydrure de cuivre est une poudre d'un brun foncé se rapprochant du kermès. Exposé à l'air, il se décompose ; il en est de même au contact du chlore et de l'acide chlorhydrique.

M. Wurtz lui assigne la formule



Cette composition correspond à l'oxydure Cu^2O .

AZOTURE DE CUIVRE. Éq. = 204,5 ou 2556,25.

§ 889. Cet azoture s'obtient lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec sur du protoxyde de cuivre maintenu pendant quelque temps à la température de 265 degrés ; le protoxyde se transforme en azoture en passant d'abord à l'état d'oxydure : il se dégage de l'eau et de l'azote.

Ainsi préparé, l'azoture de cuivre est rarement pur, quelle que soit la durée de l'opération ; il contient toujours un peu de protoxyde que l'on sépare en le faisant bouillir avec de l'ammoniaque. Il présente l'aspect d'une poudre brune tirant sur le vert-olive, qui devient jaune sous le brunissoir. Chauffé dans un tube de verre jusqu'à une température voisine du rouge, il se décompose en produisant une légère détonation ; il y a formation d'oxydure de cuivre et de cuivre métallique. Traité par l'acide chlorhydrique, il se décompose en produisant du chlorure de cuivre et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Sa décomposition est exprimée par la formule



SULFURES DE CUIVRE.

§ 890. Le soufre forme, avec le cuivre, deux combinaisons,

Le sulfure..... Cu^2S . Éq. = 79,5 ou 993,0.

Le sulfure..... CuS . Éq. = 47,75 ou 596,5.

qui correspondent à l'oxydule et au protoxyde.

Le sulfure Cu^2S se forme lorsqu'on fait fondre ensemble du soufre et de la limaille de cuivre. Le métal brûle avec une vive incandescence et produit une masse d'un noir grisâtre douée de l'éclat métallique. Ce sulfure fond à une température plus basse que le cuivre métallique.

Lorsqu'on triture dans un mortier un mélange de 1 partie de soufre et 2 parties de cuivre provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène à la plus basse température possible, la combinaison s'effectue quelquefois avec une production de chaleur telle, que la masse devient rouge.

Dans la nature, on trouve quelquefois ce sulfure, soit pur, soit combiné au sulfure de fer; il constitue, dans ce dernier cas, le minéral connu sous le nom de *pyrite de cuivre*, *cuivre panaché*, etc.

On obtient le sulfure de cuivre CuS , en traitant un sel de protoxyde de cuivre par l'hydrogène sulfuré, le précipité noir est lavé rapidement avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique, puis desséché. Ce sulfure, soumis à l'action de la chaleur, se décompose en soufre et en sulfure Cu^2S .

CHLORURES DE CUIVRE.

§ 891. Le chlore forme avec le cuivre deux combinaisons qui, de même que celles produites par le soufre, correspondent à l'oxydule et au protoxyde.

§ 892. Le *chlorure de cuivre* Cu^2Cl se produit quand on ajoute au protochlorure un peu d'acide chlorhydrique et qu'on le fait digérer en contact avec du cuivre à l'abri de l'air: l'eau versée dans la liqueur acide détermine un dépôt de cristaux grenus blancs, tétraédriques de sous-chlorure. Il se forme également, quand on chauffe fortement, du chlorure CuCl : dans ce cas, il se dégage du chlore et l'on obtient un résidu brun qui est le chlorure de cuivre Cu^2Cl .

Ce chlorure est très-peu soluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique concentré le dissout en donnant une liqueur brune sur laquelle l'eau réagit en produisant un précipité blanc très-pesant; il se dissout dans l'ammoniaque: la dissolution incolore exposée à l'air acquiert bientôt une coloration bleue très-intense. Cette propriété de la dissolution ammoniacale est mise à profit dans l'analyse eudiométrique pour l'absorption de l'oxygène.

§ 893. On obtient le *chlorure du cuivre* CuCl , en dissolvant le cuivre dans l'eau régale ou l'oxyde dans l'acide chlorhydrique; la dissolution verte évaporée laisse déposer des cristaux de même couleur sous la forme d'aiguilles déliées. Leur composition est représentée par la formule



Ce sel est très-soluble dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation et donne une masse brunâtre qui reprend sa couleur primitive par son exposition à l'air humide. La dissolution alcoolique donne, à la manière des sels de cuivre, une flamme d'une belle couleur verte.

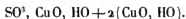
SULFATE DE CUIVRE. Éq. = 79,75 ou 996,87.

§ 894. Le sulfate de cuivre s'obtient en traitant le cuivre métallique pur par l'acide sulfurique concentré. De l'acide sulfureux se dégage, et le sulfate de cuivre se dépose pendant la réaction sous la forme de petits cristaux légèrement colorés en vert qui contiennent 1 équivalent d'eau. Repris par l'eau, ces cristaux s'y dissolvent en produisant une belle coloration bleue; la dissolution, saturée et bouillante, laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux bleus contenant 5 équivalents d'eau. Ce sel s'effleurit à l'air; chauffé, il perd son eau de cristallisation et se transforme en une masse saline blanche. Une température plus élevée le décompose en mettant en liberté de l'acide sulfurique. Le sulfate de cuivre est connu dans le commerce sous le nom de *vitriol bleu*.

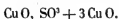
On emploie ce sel en très-grande quantité dans la teinture. Aussi, dans le commerce, le prépare-t-on par un procédé beaucoup plus économique que nous allons décrire en quelques mots. On chauffe au rouge sombre, dans un fourneau à réverbère, le

vieux cuivre en plaques minces qui provient du doublage des vaisseaux; lorsqu'on a atteint cette température, on ferme les issues du fourneau et l'on y projette du soufre. Le sulfure obtenu de la sorte est ensuite chauffé au rouge dans le même fourneau dont on rétablit les courants d'air; il se forme ainsi du sous-sulfate de cuivre. On lessive les plaques avec de l'eau contenant un peu d'acide sulfurique pour enlever le sulfate de cuivre qui adhère à leur surface, et on les soumet à une nouvelle opération jusqu'à ce que tout le cuivre soit transformé. La même liqueur sert également pour dissoudre une nouvelle quantité de sulfate. Dès qu'elle est suffisamment concentrée, on la soumet à l'évaporation; par le refroidissement, elle laisse alors déposer de beaux cristaux de sulfate neutre de cuivre.

Le sulfate neutre de cuivre étant mis en digestion avec une certaine quantité d'hydrate de protoxyde de cuivre, donne un précipité vert qui est un sous-sulfate de cuivre. Ce sel a pour formule

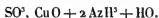


On connaît également un sulfate tribasique dont la formule est



Le sulfate de cuivre forme, avec la potasse, l'ammoniaque et certains autres oxydes métalliques, des sels doubles parfaitement cristallisés.

Lorsqu'on dissout à chaud du sulfate de cuivre dans l'ammoniaque, il se dépose, par le refroidissement, des cristaux d'un bleu foncé dont la composition est exprimée par la formule



Le sulfate de cuivre forme avec les sulfates alcalins des sels doubles facilement cristallisables.

Le sulfate de cuivre est décomposé par la pile et laisse déposer du cuivre sous la forme de petits cristaux qui présentent d'autant plus de netteté que le dépôt s'est opéré d'une manière plus lente. C'est sur cette précipitation lente du métal qu'est fondée la galvanoplastie. M. Despretz, dans un travail récent entrepris en vue de démontrer que les métaux sont des corps simples, a constaté qu'en faisant agir sur une dissolution de sulfate de cuivre

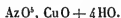
un courant dont on fait varier l'énergie, les dépôts successifs, obtenus aux diverses époques de la précipitation, présentent l'identité la plus complète, d'où il déduit qu'on ne saurait considérer ce métal comme un être complexe à la manière de certains produits qui par leurs fonctions se rapprochent beaucoup des corps simples, bien que l'analyse ait démontré qu'ils sont formés de plusieurs éléments. Il est arrivé à des conséquences toutes semblables en ce qui concerne d'autres métaux, et notamment le plomb, le zinc, le platine, qui n'éprouvent pas non plus la moindre modification de la part des températures les plus élevées qu'il nous soit possible de produire dans l'état actuel de la science, ce qui s'accorde parfaitement avec ce que nous apprend l'expérience journalière.

AZOTATE DE CUIVRE. Éq. = 93,75 ou 1171,87.

§ 895. Le procédé le plus simple pour obtenir l'azotate de cuivre consiste à traiter le métal par l'acide azotique. On obtient de la sorte une liqueur bleue qui, soumise à l'évaporation, laisse déposer de beaux cristaux dans lesquels la quantité d'eau varie entre 3 et 6 équivalents, suivant la température à laquelle ils se sont produits.

L'azotate de cuivre est employé à la préparation du protoxyde de cuivre; nous avons vu, § 885, qu'en le soumettant à la calcination au rouge sombre, il laisse un résidu noir d'oxyde.

Sa composition est exprimée par la formule

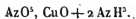


On connaît un azotate de cuivre quadribasique



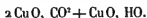
qui prend naissance lorsqu'on soumet le sel neutre à une température incapable de le décomposer complètement.

Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque à travers une dissolution concentrée d'azotate de cuivre, on obtient des cristaux d'un beau bleu d'azur qui, suivant M. Kane, présentent la composition suivante :



CARBONATE DE CUIVRE.

§ 896. On rencontre dans la nature, à Chessy, près de Lyon, un hydrocarbonate de cuivre dont la composition se représente par



Ce carbonate est d'un beau bleu foncé; réduit en poudre, il donne une couleur d'un bleu céleste connue sous le nom de *bleu minéral*, de *bleu de montagne* ou de *cendres bleues naturelles*. On l'emploie généralement dans l'azurage du papier.

On obtient le composé $\text{CuO}, \text{CO}^2 + \text{CuO}, \text{HO}$, en traitant à une douce chaleur un sel de cuivre par un carbonate alcalin; il se dégage de l'acide carbonique, et il se précipite de petits cristaux verts qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on sèche. Il existe aussi dans la nature un hydrocarbonate identique au précédent pour la composition. Ce dernier, qu'on désigne sous le nom de *malachite*, se présente quelquefois sous la forme de prismes rhomboïdaux verts. Cette malachite se rencontre ordinairement sous la forme de masses compactes qui possèdent quelquefois un volume considérable; on l'emploie, dans ce cas, à la confection d'objets d'ornement qui présentent une grande valeur lorsqu'ils atteignent une certaine dimension; elle est susceptible de prendre un très-beau poli.

La malachite a pour forme principale un prisme droit rhomboïdal; on la trouve quelquefois cristallisée très-régulièrement. Les plus beaux échantillons viennent des monts Ourals.

ARSÉNITE DE CUIVRE.

§ 897. L'arsénite de cuivre s'obtient en chauffant un mélange de carbonate de cuivre, d'eau et d'acide arsénieux; le liquide laisse déposer un sel vert-jaunâtre, qui contient un excès d'acide. On l'obtient directement en faisant une dissolution de 3 parties de carbonate de soude et 1 partie d'acide arsénieux dans 14 parties d'eau; on verse peu à peu cette dissolution dans une dissolution de 3 parties de sulfate de cuivre dans 40 parties d'eau. On obtient un beau précipité vert, dont la couleur est d'autant plus intense qu'il contient plus de base. On le lave avec de l'eau chaude, et,

après l'avoir fait égoutter, on le sèche à une douce température. Il est employé dans la peinture à l'eau et à l'huile.

Sa composition est exprimée par la formule



En faisant agir l'acide arsénieux sur l'acétate bibasique de cuivre, on obtient un sel double d'un beau vert, connu sous le nom de *vert de Schweinfurth*.

ACÉTATES DE CUIVRE.

§ 898. L'acétate neutre de cuivre s'obtient en dissolvant le protoxyde de cuivre hydraté dans l'acide acétique, la liqueur, évaporée jusqu'à cristallisation, laisse déposer des cristaux d'un vert foncé qui s'effleurissent à l'air; ces cristaux ont pour formule



Ils sont solubles dans 5 parties d'eau bouillante, très-peu solubles dans l'alcool. Ce sel est connu dans le commerce sous le nom de *verdet*. D'après Wöhler, quand on dissout le sel précédent à une douce chaleur et jusqu'à saturation dans de l'eau légèrement aiguillée d'acide acétique, et qu'on abandonne la liqueur dans un endroit frais, les cristaux qui se déposent, présentent la forme de gros rhomboédres bleus et ont pour formule



L'acétate de cuivre, chauffé au contact de l'air, brûle avec une belle flamme verte.

D'après Chaptal, on prépare dans le midi de la France un acétate de cuivre bibasique qui est plus généralement connu sous le nom de *vert-de-gris*, en soumettant à l'action oxydante de l'air des plaques de cuivre imbibées de vinaigre, ou mieux du marc de raisin en fermentation. Dans ce dernier cas, on place le cuivre et le marc par couches alternatives dans des pots en grès; au bout de trois semaines l'opération est suffisamment avancée, on retire les plaques pour les exposer à l'action oxydante de l'air en les mouillant de temps en temps. On obtient de la sorte une matière bleue-verdâtre qui est le *vert-de-gris*. Sa formule est

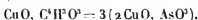


Quand on traite le vert-de-gris par l'eau et qu'on abandonne à une évaporation spontanée le liquide qui en résulte, les cristaux qui se déposent sur les parois du vase se représentent par la formule



L'eau retient en dissolution un mélange d'acétate neutre et d'acétate sesquibasique.

On trouve dans le commerce un sel double formé d'arsénite et d'acétate de cuivre. Ce sel possède une couleur verte fort riche ; il est employé dans la peinture. On le prépare en faisant dissoudre du vert-de-gris dans une chaudière de cuivre, de manière à en former une bouillie claire ; après l'avoir filtrée à travers un tamis pour séparer les matières étrangères, on la verse par petites parties à la fois dans une dissolution bouillante de 8 à 9 parties d'acide arsénieux dans 100 parties d'eau. On a soin d'entretenir l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore et limpide. Le précipité vert qui s'est formé est lavé, puis séché avec précaution. La composition de ce sel se représente par la formule



ALLIAGES.

§ 899. Le cuivre forme, avec certains métaux, des alliages qui sont de la plus haute importance dans les arts et dans l'économie domestique. Ceux qu'il forme avec le zinc et l'étain étant les plus intéressants, nous nous étendrons un peu plus sur leur fabrication et leurs applications.

ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC.

§ 900. Le zinc s'unit facilement au cuivre en plusieurs proportions, et fournit des alliages qui sont connus dans les arts sous le nom de *laiton*. Le plus commun est celui qui renferme $\frac{2}{3}$ de cuivre et $\frac{1}{3}$ de zinc. On le prépare en faisant fondre un mélange de cuivre en grenaille et de zinc cassé en petits fragments. On place dans des creusets de terre 2 parties de cuivre et 1 partie de zinc ; les creusets sont disposés les uns à côté des autres dans un fourneau convenablement construit pour conduire la température à volonté.

Lorsque la fusion du mélange est complète, on coule l'alliage dans des moules. Le laiton ainsi obtenu n'est pas susceptible de toute application; en effet, lorsqu'il ne contient que du cuivre et du zinc, il graisse la lime et se laisse difficilement travailler au tour. On le rend d'un travail beaucoup plus facile en y ajoutant une petite quantité de plomb et d'étain.

On prépare d'autres alliages connus sous les noms de *similor*, de *chrysocalque* et de *tombac*, dans lesquels il entre des proportions plus ou moins grandes de cuivre. Ces alliages possèdent une couleur très-riche qui rappelle celle de l'or.

L'alliage des frères Keller, qui a servi à couler les statues du parc de Versailles, présente la composition suivante :

Cuivre.....	91
Zinc.....	6
Étain.....	2
Plomb.....	1
	100

Un mélange de 16 parties de cuivre, de 1 partie de zinc et 7 parties de platine, donne un laiton qui est employé avantageusement pour ornement, en raison de la ressemblance très-grande qu'il possède avec l'or. Cet alliage est très-malléable; l'acide azotique ne l'attaque pas à la température ordinaire.

Les alliages de cuivre et de zinc renfermant un mélange volatil s'altèrent profondément lorsqu'on les porte à une température élevée.

ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ÉTAİN.

§ 901. Les alliages de cuivre et d'étain sont très-nombreux; ils diffèrent beaucoup entre eux par leur aspect et leurs propriétés physiques. Avant que l'acier fût connu, les anciens se servaient de ces alliages pour la fabrication de leurs armes.

Le mélange des deux métaux s'effectue très-difficilement, bien que l'étain ne soit pas volatil comme le zinc; mais sa densité et son point de fusion différant notablement de la densité et du point de fusion du cuivre, il s'ensuit que les deux métaux ont une grande tendance à se désunir. En effet, si on l'abandonne à un refroidissement lent, la majeure partie de l'étain se sépare par

liquation ; résultat facile à constater quand on brise le champignon qui se forme dans la fonte des canons : celui-ci présente, en effet, une cassure plus blanche, dans laquelle on remarque de l'étain. Ces champignons contiennent 20 à 22 pour 100 d'étain, alors que l'alliage normal n'en renferme que 10.

C'est pour cette raison qu'on laisse au-dessus de la bouche du canon un prolongement assez long de la pièce, auquel on donne le nom de *mussetotte*. Cette partie a pour but, non-seulement d'exercer une pression hydrostatique considérable, mais encore de compenser le retrait que subit le métal par le refroidissement et par la perte des matières qui se séparent par l'effet de la liquation.

Les alliages de cuivre et d'étain sont connus sous les noms de *bronze* ou *airain*, *métal des canons*, *métal des cloches*, *métal des miroirs de télescope*, etc., etc. La composition de ces alliages est exposée dans le tableau qui suit :

	Cuivre.	Étain.	Zinc.
Bronze des canons....	90	10	»
Métal des cloches.....	78,00	22,00	»
Métal des cymbales et des tam-tams.....	80,00	20,00	»
Métal des miroirs de té- lescope.....	67,00	33,00	»
Bronze des médailles...	95,00	5,00	quelques millièmes.

L'alliage employé aujourd'hui en France à la fabrication de la monnaie de billon renferme :

Cuivre.....	95
Étain.....	4
Zinc.....	1
	100

Ces alliages présentent une propriété fort curieuse, précisément inverse de celle de l'acier. En effet, ils sont durs et cassants quand ils sont refroidis lentement ; refroidis brusquement par immersion dans l'eau froide, ils deviennent, au contraire, très-malléables. On voit qu'ici l'effet de la trempe est tout à fait opposé à celui qu'il

exerce sur l'acier. C'est grâce à cette propriété, découverte qu'on doit à M. d'Arcet, qu'on a pu fabriquer des tam-tams exactement semblables à ceux qu'on tire de la Chine et de l'Inde.

EXTRACTION DU CUIVRE.

§ 902. Le cuivre se rencontre dans la nature :

- 1°. A l'état natif;
- 2°. A l'état d'oxydure;
- 3°. A l'état de carbonate de protoxyde de cuivre;
- 4°. A l'état de sulfure simple;
- 5°. A l'état de pyrites, composés de sulfure de cuivre et de sulfure de fer, renfermant quelquefois en outre des sulfures de plomb, d'antimoine et d'argent.

Le cuivre natif est trop rare pour qu'on puisse songer à l'exploiter.

L'oxydure et le carbonate qui forment dans certaines localités des amas considérables, notamment au Pérou, au Chili, dans les monts Ourals, constituent un minerai très-précieux dont le traitement métallurgique est des plus simples. Il suffit en effet de les fondre avec du charbon dans des fourneaux à cuve pour obtenir du cuivre brut qu'on débarrasse facilement des produits étrangers par l'opération du raffinage.

Le traitement du sulfure simple ne présente non plus aucune difficulté; il suffit de le soumettre au grillage, opération dont le but est de transformer le soufre en acide sulfureux et de ramener le cuivre à l'état d'oxyde. En réduisant ce dernier par le charbon sous l'influence d'une haute température, comme dans le procédé précédent, on en isole facilement le métal.

Les pyrites cuivreuses exigent un traitement beaucoup plus compliqué. Le but de l'opération est d'éliminer successivement le soufre et le fer et d'en retirer du cuivre pur. On se fonde à cet effet sur les observations suivantes. L'affinité du cuivre pour le soufre est supérieure à celle du fer, mais, d'une autre part, l'affinité du fer pour l'oxygène est supérieure à celle du cuivre, surtout en présence de matières siliceuses. Si donc on grille la pyrite, ses trois éléments, cuivre, fer et soufre, s'unissent en partie à l'oxygène atmosphérique, et l'on obtient de l'acide sulfureux qui se dégage à l'état gazeux et des oxydes de fer et de cuivre. Si l'on

ajoute au produit de ce grillage des matières siliceuses et qu'on soumette ce mélange à l'action d'une température très-élevée, l'oxyde de cuivre qui s'est formé, réagissant sur la portion de sulfure de fer inattaqué, régénérera du sulfure de cuivre en produisant une quantité proportionnelle d'oxyde de fer, qui s'unira de même que celui qui provient du grillage à la silice. Il se forme de cette façon une scorie qui renferme la plus grande partie du fer de la pyrite, et l'on obtient en même temps un sulfure qui contient la presque totalité du cuivre et des proportions beaucoup moindres de soufre et de fer. On donne à ce produit le nom de *matte* cuivreuse. Cette *matte* constitue donc un véritable minerai plus riche en cuivre que le minerai primitif; on la grille, puis on la fond avec des scories riches en silice : on obtient de la sorte une nouvelle scorie renfermant une portion du fer de la première *matte* et une seconde *matte* cuivreuse plus riche en cuivre que la première. On répète successivement ces grillages et ces fondages, jusqu'à ce qu'on obtienne finalement du cuivre impur, auquel on donne le nom de *cuivre noir*.

Ce dernier, qui renferme environ 94 à 95 pour 100 de cuivre, est soumis à l'opération du raffinage dans un petit foyer qui se compose d'un creuset hémisphérique dont les parois intérieures sont recouvertes d'une brasque formée d'argile et de charbon. Lorsque le cuivre noir est en pleine fusion, on projette de l'air à sa surface au moyen d'un soufflet; un trou de coulée permet aux scories de s'écouler pendant l'opération. Il se dégage de l'acide sulfureux accompagné quelquefois de vapeurs blanches d'oxyde d'antimoine : les premières scories présentent une couleur verdâtre due à la présence du fer; les suivantes sont colorées en rouge foncé et très-riches en oxyde de cuivre. Lorsque l'ouvrier reconnaît que l'affinage est terminé, il arrête le vent, jette de l'eau à la surface du bain, puis avec un ringard il enlève les scories qui surnagent le métal; lorsque la surface est bien nette, il y projette une petite quantité d'eau qui solidifie un disque de cuivre qu'il enlève; il recommence plusieurs fois de suite cette manœuvre jusqu'à ce qu'il ait enlevé complètement le métal. On obtient ainsi des disques d'apparence bulleuse, présentant une couleur d'un rouge violacé très-riche, qu'on désigne dans le commerce sous le nom de *rosettes*.

Ce cuivre, qui retient en dissolution de l'oxydure, présente très-peu de malléabilité et en cela se comporte comme les métaux qui sont imbibés de leur oxyde. Pour lui restituer cette malléabilité et le rendre propre aux différents usages auxquels on le destine, il faut le soumettre à une nouvelle opération qui demande beaucoup de pratique de la part de l'ouvrier. Cette opération s'exécute dans des ateliers spéciaux. On refond les rosettes dans un petit foyer, puis, lorsque le métal est devenu liquide, on le recouvre de petits charbons; de cette façon l'oxydure se réduit progressivement, et le métal reprend en même temps de la malléabilité. On agite quelquefois le cuivre en fusion avec des ringards de bois vert; la matière organique, en se carbonisant, laisse dégager des gaz formés d'hydrogène et de carbone, qui, traversant la masse, réduisent l'oxyde de cuivre tout en agitant le liquide, et en mêlant bien intimement toutes ses parties. Il faut agir avec de grandes précautions, sans quoi le métal se carburerait et redeviendrait cassant. Pour saisir le moment exact où l'affinage est terminé, l'ouvrier plonge une tige de fer dans le bain et en retire un petit dé d'épreuve qu'il soumet au martelage. Dès que le métal présente les qualités convenables, il arrête l'opération. On le coule alors dans des moules qui lui donnent les formes qu'exige le commerce.

Lorsque le minerai de cuivre est argentifère, le cuivre noir obtenu renferme l'argent qui y est contenu; on peut l'en retirer par un procédé fort simple, qu'on désigne sous le nom de *liquation*. Cette méthode consiste à combiner le cuivre argentifère avec une quantité convenable de plomb et à refroidir brusquement l'alliage sous la forme de disques; de cette façon, les métaux restent intimement mêlés. Si maintenant on réchauffe progressivement l'alliage solide ou qu'on laisse refroidir lentement l'alliage fondu, les deux métaux se séparent, le plomb s'écoule, entraînant avec lui la totalité de l'argent, tandis qu'il reste une carcasse de cuivre qu'on soumet au ressuage et qu'on affine ensuite. Quant au plomb, on le soumet à la coupellation pour en retirer l'argent.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE CUIVRE.

§ 903. Les dissolutions des sels de protoxyde de cuivre sont bleues, celles d'oxydules sont incolores et passent au bleu par leur

exposition à l'air; elles donnent avec les réactifs les caractères suivants :

Dans les sels d'oxydure, la potasse et la soude donnent un précipité jaune-orangé; avec les sels de protoxyde, le précipité présente une couleur d'un bleu gris qui passe au brun par l'ébullition de la liqueur. Lorsque la dissolution de potasse est très-concentrée, le précipité bleu se redissout dans un excès du réactif et donne une liqueur colorée en bleu, qui se décompose lorsqu'on la porte à l'ébullition.

Avec les sels d'oxydure, l'ammoniaque donne un précipité jaune-orangé qui se dissout dans un excès du réactif, en donnant une liqueur incolore; celle-ci bleuit promptement à l'air. Dans les sels de protoxyde, l'ammoniaque donne un précipité qu'un excès de réactif redissout en donnant une liqueur d'un bleu violacé très-riche.

Dans les sels d'oxydure ou de protoxyde, l'acide sulfhydrique et les hydrosulfates donnent des précipités noirs insolubles dans un excès de réactif.

Dans les sels de protoxyde, le prussiate jaune donne un précipité brun-marron tout à fait caractéristique.

Quand le précipité se produit dans des liqueurs très-étendues, il prend une nuance pourprée. On peut, à l'aide de ce réactif, constater la présence de très-petites quantités de cuivre dans des liqueurs même très-étendues.

Le fer et le zinc précipitent le cuivre à l'état métallique d'une dissolution d'un sel de protoxyde.

Au chalumeau, les sels de cuivre donnent dans la flamme intérieure, avec le carbonate de soude et le charbon, des grains de cuivre métallique. Avec le borax, ils donnent une perle verte dans la flamme extérieure et rouge dans la flamme intérieure.

CHAPITRE QUARANTE-CINQUIÈME.

MERCURE.

Propriétés générales du mercure. — Purification. — Oxydes de mercure. — Oxydule. — Protoxyde. — Sulfures de mercure. — Chlorures, calomel, sublimé corrosif. — Bromures et iodures de mercure. — Cyanure de mercure. — Azoture de mercure. — Sels d'oxydule de mercure. — Sulfates. — Azotates. — Sels de protoxyde de mercure. — Sulfates. — Azotates. — Chromate. — Fulminate. — Amalgames. — Amalgame d'étain, tain de glaces. — Caractères des sels d'oxydule et de protoxyde de mercure. — Extraction du mercure.

MERCURE. Éq. = 108 ou 1250,0.

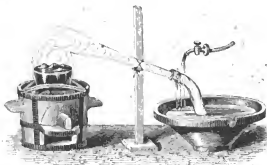
§ 904. Le mercure se rencontre dans la nature à l'état libre ; il existe quelquefois à l'état de chlorure, mais on le trouve le plus communément à l'état de sulfure, que les minéralogistes désignent sous le nom de *cinabre*.

Tel qu'il existe dans le commerce, le mercure est presque pur ; il ne contient que quelques métaux étrangers, dont on le sépare soit par la distillation, soit en le faisant digérer avec de l'acide azotique affaibli.

La distillation s'effectue de la manière suivante : Se propose-t-on de distiller de faibles quantités de mercure, on introduit ce métal dans une petite cornue de verre au col de laquelle on adapte un nouet (*fig. 207*) qui plonge dans l'eau d'une terrine ; le métal étant convenablement chauffé se volatilise et se condense complètement au fond de la terrine. Si l'on veut, au contraire, distiller des quantités de mercure un peu notables, on prend une de ces bouteilles en fer forgé, qui servent au transport du mercure ; on adapte à l'orifice de cette bouteille un canon de fusil recourbé qu'on y fixe à l'aide d'un pas de vis ; à l'autre extrémité du canon de fusil on attache un linge, roulé deux ou trois fois sur lui-même, appelé *nouet*, et plongeant en partie dans une terrine pleine d'eau.

La bouteille étant à moitié remplie de mercure, on élève la tem-

Fig. 207.



pérature jusqu'à ce que le métal distille; on a soin de faire tomber en même temps un filet d'eau froide sur le nouet, afin de mieux condenser la vapeur mercurielle. La distillation s'opère presque toujours par soubresauts, d'où il suit qu'une partie du métal peut être amenée par projection dans le récipient; aussi le mercure distillé n'est-il pas suffisamment pur : d'autre part, des traces de métaux qui accompagnent le mercure peuvent être entraînées à la distillation; cette cause d'impureté vient encore se joindre à la première. Pour obtenir du mercure pur, il est alors nécessaire d'employer un procédé fort simple qui consiste à le traiter par l'acide azotique.

A cet effet, on chauffe le métal avec de l'acide faible à une température de 50 à 60 degrés environ, en ayant soin de remuer constamment, afin de mettre successivement toutes ses parties en contact avec l'acide; il se forme bientôt une croûte cristalline qui recouvre la surface du mercure. Ces cristaux, qui consistent principalement en azotate de mercure, contiennent en outre les sels formés par les métaux étrangers; il suffit donc, pour purifier le mercure, de le séparer de la croûte cristalline et de le laver à plusieurs reprises avec de l'eau. S'il n'est pas suffisamment pur par cette première opération, on peut la répéter autant de fois qu'il est nécessaire.

L'acide chlorhydrique, le bichlorure de mercure et le perchlorure de fer exercent la même action que l'acide azotique.

Le mercure est-il simplement sali par de petites quantités d'oxyde, il suffit de l'agiter à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique de manière à le diviser le plus possible. Après quelques jours de contact on enlève l'acide, puis on le lave à grande eau.

§ 903. A l'état de pureté, le mercure est un métal liquide à la température ordinaire; à -40 degrés, il se solidifie en une masse blanche semblable à l'argent. Sous cette forme, il est très-malléable et peut, ainsi que le plomb, s'aplatir sous le marteau; sa cassure est cristalline; ses cristaux affectent la forme d'octaèdres réguliers. Ce métal conduit très-bien la chaleur et l'électricité.

Le mercure est très-dilatable; de 0 à 100 degrés sa dilatation est sensiblement proportionnelle aux quantités de chaleur qu'il absorbe.

D'après M. Regnault, la densité du mercure, à la température de 0 degré, est de 13,59; solide, elle est de 14,4; il bout à 350 degrés, et la densité de sa vapeur est de 6,976. Quoique le point d'ébullition du mercure soit très-élevé, néanmoins ce métal émet des vapeurs à des températures beaucoup plus basses. Quand on introduit, en effet, du mercure dans un flacon dont la température est maintenue entre 20 et 25 degrés, et au goulot duquel on a suspendu une lame d'or, on remarque que ce métal se recouvre d'une couche d'amalgame; à la température de 0 degré, la tension de vapeur est beaucoup moins forte, et l'on observe que, si la feuille d'or, placée dans les mêmes conditions que ci-dessus, se recouvre aussi d'amalgame, ce n'est que dans la partie inférieure qui se trouve très-rapprochée du mercure. La vapeur mercurielle ne semble donc pas obéir à la loi de diffusion des gaz. C'est à Faraday qu'on doit cette curieuse observation de la limite d'une atmosphère mercurielle à de basses températures.

Si l'on chauffe un mélange de mercure et d'eau jusqu'à la température de l'ébullition, la vapeur aqueuse entraîne en se dégageant une assez grande quantité de mercure.

Lorsqu'on promène une faible quantité de mercure pur sur le fond d'une assiette de porcelaine, il se divise en une foule de petits globules arrondis; pour peu qu'il contienne des traces de métaux étrangers, il perd cette forme, s'y attache et tend à s'allonger en prenant l'apparence de larmes; on dit alors qu'il *fait la queue*.

Le mercure amalgamé à $\frac{1}{1000}$ de plomb forme dans les tubes une

surface plane; on peut s'en servir pour graduer les instruments de verre.

Lorsqu'on l'agite avec certaines dissolutions métalliques, le mercure se divise en une infinité de petits globules qui ne se réunissent que très-difficilement.

Le mélange-t-on avec des corps gras, il prend une couleur grise et finit par se convertir en une substance noire que certains chimistes considèrent comme un oxyde et qui paraît n'être que du mercure dans un très-grand état de division.

L'oxygène, à la température ordinaire, agit à la longue sur le mercure et le transforme en oxyde; à la température de l'ébullition, la transformation s'opère plus promptement, il se change alors en une matière d'un rouge briqueté qui n'est autre que du protoxyde de mercure.

Le chlore attaque de même le mercure à froid: l'altération est plus rapide à la température de l'ébullition: le mercure brûle alors avec une véritable flamme.

Les acides chlorhydrique concentré et sulfurique étendus sont sans action sensible; l'acide sulfurique concentré est décomposé à chaud en acide sulfureux, en même temps qu'il se forme du sulfate de mercure. Nous avons mis à profit cette réaction, § 182, pour la préparation de l'acide sulfureux. L'acide azotique l'attaque même à froid.

Le mercure s'unit avec un grand nombre de métaux et produit des amalgames.

OXYDULE DE MERCURE. Éq. = 208 ou 2600,0.

§ 906. Cet oxydule s'obtient en versant goutte à goutte dans de la potasse caustique une dissolution récemment préparée d'azotate d'oxydule de mercure, jusqu'à ce que la liqueur qui surnage ait une réaction acide; il se forme un précipité vert noirâtre foncé qu'on lave à l'eau tiède et que l'on dessèche à une douce chaleur. On l'obtient encore en remplaçant la potasse caustique par une dissolution de 1 partie d'ammoniaque et 12 parties d'alcool. L'oxydule obtenu par ces deux procédés est pur; seulement, celui qui a été préparé par la potasse est d'un noir verdâtre, tandis que l'autre est d'un noir très-pur.

Cet oxyde est très-instable et ne peut être conservé qu'à l'abri de la lumière; lorsqu'on l'expose à la radiation solaire ou à une température de 100 degrés, il se décompose rapidement en protoxyde de mercure et en mercure métallique. Il se décompose même spontanément à la température ordinaire et à la lumière diffuse. La composition de cet oxyde est exprimée par la formule



PROTOXYDE DE MERCURE. Éq. = 108 ou 1350,0.

§ 907. On l'obtient en soumettant pendant longtemps le mercure à l'action de l'air atmosphérique vers la température de son ébullition, résultat que nous avons mis en pleine évidence lorsque nous avons rendu compte de l'expérience de Lavoisier sur la constitution de l'air atmosphérique (§ 77). On le désigne alors sous le nom de *précipité per se*. Ce procédé donne du protoxyde de mercure très-pur, il est vrai, mais on ne l'obtient qu'en très-petite quantité. On préfère le préparer en décomposant l'azotate de protoxyde de mercure à l'aide d'une chaleur bien ménagée, dans un creuset de terre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. On peut l'obtenir encore en décomposant par la potasse ou la soude en excès, une dissolution d'azotate ou de protochlorure de mercure.

Préparé par l'action directe de l'air, il a l'apparence de la brique pilée. Celui qu'on obtient par la décomposition de l'azotate, présente l'aspect d'une poudre rouge; lorsqu'au contraire il s'est formé par précipitation, il est jaune et complètement amorphe. Dans l'un ou l'autre cas, il est anhydre; mais il diffère cependant par quelques propriétés. En effet, l'oxyde jauno obtenu par précipitation est plus facilement attaqué par le chlore; l'acide oxalique le dissout instantanément, même à froid, tandis que l'oxyde rouge ne se dissout que très-difficilement à chaud. Traité par une dissolution alcoolique de protochlorure de mercure, il se convertit en oxychlorure noir dès qu'on chauffe légèrement; l'oxyde rouge ne change pas d'aspect dans cette circonstance.

Chauffé au contact de l'air, le protoxyde de mercure se décompose en oxygène et en mercure métallique.

Le protoxyde de mercure se combine avec l'ammoniaque; le

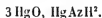
474 COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE SOUFRE.

composé qui résulte de ce contact joue le rôle d'une base assez énergique, susceptible de s'unir avec les acides et de les neutraliser complètement. On assigne à ce composé la formule



C'est l'hydrate d'une base pouvant saturer un équivalent d'acide pour former des sels très-nettement cristallisés.

Ce composé s'obtient en traitant indifféremment l'oxyde rouge ou l'oxyde jaune de mercure par l'ammoniaque caustique concentrée; il se forme une poudre jaune qu'on lave rapidement et que l'on sèche au-dessus de l'acide sulfurique. Placé dans le vide à côté d'une capsule renfermant de l'acide sulfurique, il perd 2 équivalents d'eau et devient brun; chauffé de 100 à 130 degrés, il perd son troisième équivalent et possède alors la formule



Il peut également former avec le chlore et l'iode des combinaisons parfaitement définies.

Nous formulerons ici les composés les plus importants formés par cette base.

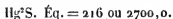
Base anhydre.....	$3 \text{ HgO}, \text{ HgAzH}^2,$
Base hydratée....	$3 \text{ HgO}, \text{ HgAzH}^2 + 3 \text{ HO},$
Sulfate.....	$(3 \text{ HgO}, \text{ HgAzH}^2), \text{ SO}^2,$
Carbonate sec.....	$(3 \text{ HgO}, \text{ HgAzH}^2), \text{ CO}^2,$
Carbonate hydraté.	$(3 \text{ HgO}, \text{ HgAzH}^2), \text{ CO}^2 + \text{HO},$
Oxalate.....	$(3 \text{ HgO}, \text{ HgAzH}^2), \text{ C}^2\text{O}^2,$
Azotate.....	$(3 \text{ HgO}, \text{ HgAzH}^2), \text{ AzO}^3 + \text{HO}.$

La composition du protoxyde de mercure est exprimée par la formule



COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE SOUFRE.

§ 908. Le soufre forme avec le mercure deux combinaisons qui correspondent aux deux oxydes que nous avons décrits précédemment, et qu'on peut par suite formuler de la manière suivante :



La première combinaison



qui correspond à l'oxydule, s'obtient en versant goutte à goutte de l'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel d'oxydule de mercure; le précipité noir qui se forme est lavé à l'eau froide et desséché à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique.

Ce sulfure, soumis à l'action d'une douce chaleur, se décompose à la manière de l'oxydule en protosulfure et en mercure métallique.

§ 909. La seconde combinaison, qui correspond au protoxyde et qui porte le nom de *protosulfure de mercure*, s'obtient en faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide sulfhydrique dans un sel de protoxyde de mercure; il se forme d'abord un précipité blanc qui n'est autre chose qu'une combinaison du sel sur lequel on opère et du sulfure qui a pris naissance; ce précipité ne tarde pas lui-même à se décomposer, et l'on obtient finalement du sulfure noir. Ce sulfure est noir, pulvérulent; soumis à l'action de l'acide azotique, il se décompose en azotate de mercure, et du soufre se dépose. Chauffé dans une cornue, il se sublime sans avoir subi la moindre altération, et le produit qui s'est condensé présente l'aspect d'une masse fibreuse, cristalline, d'un violet intense, et qui est connue sous le nom de *cinabre*. On peut encore l'obtenir en faisant fondre 1 partie de soufre et y ajoutant 6 parties de mercure; on remue constamment le mélange, et bientôt la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur et de lumière. On réduit la masse en poudre fine et on la soumet à une chaleur bien ménagée pour volatiliser le soufre en excès, après quoi on la sublime dans un matras. Plus la quantité de sulfure à sublimer est considérable, plus la teinte du cinabre approche du rouge, et, par conséquent, plus il est recherché.

Le cinabre existe tout formé dans la nature; on le rencontre sous la forme de masses compactes d'un rouge violet foncé.

Dans l'industrie, on prépare par voie humide un sulfure de mercure, connu sous le nom de *vermillon*, dont la teinte est très-riche. A cet effet, on prend 300 parties de mercure pur, 114 parties de soufre, et une dissolution de 75 parties de potasse caustique dans 450 parties d'eau. On broie pendant environ trois heures, et quel-

476 COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE CHLORE.

quelquefois plus, le mercure et le soufre pour activer la sulfuration ; on verse ensuite la dissolution de potasse sur la matière noire qui s'est formée, et l'on élève la température jusqu'à 45 degrés, en ayant soin de remuer continuellement. Au bout d'un certain temps, la matière commence à se colorer en rouge brun ; à partir de ce moment, il faut la surveiller, car la couleur tend à devenir plus franche dans un temps très-court. On lave ensuite le vermillon avec beaucoup de soin par suspension et décantation, le précipité se présente alors sous la forme d'une poudre d'un rouge très-vif.

Comme nous l'avons vu plus haut, le cinabre peut être chauffé à l'abri de l'air sans éprouver de décomposition : il se sublime ; lorsqu'au contraire on le chauffe au contact de l'air, il se décompose en mercure métallique et en acide sulfureux. L'hydrogène, le charbon et la plupart des métaux le décomposent. Les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique sont sans action sur lui ; l'eau régale le dissout avec la plus grande facilité.

Le vermillon est employé dans la peinture à l'huile.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE CHLORE.

§ 910. On connaît aussi deux combinaisons de mercure avec le chlore :

Le sous-chlorure..... Hg^2Cl . Éq. = 235,5 ou 2943,75.

Le protochlorure..... Hg Cl . Éq. = 135,5 ou 1693,75.

Le *sous-chlorure*, que l'on appelle le plus ordinairement *mercure doux*, *calomel*, se prépare en versant de l'azotate d'oxydure de mercure dans une dissolution de sel marin aiguillée d'acide chlorhydrique ; il se forme un précipité blanc qu'on fait digérer pendant quelque temps avec la liqueur surnageante et qu'on lave ensuite à l'eau bouillante. On l'obtient encore en broyant avec soin 4 parties de protochlorure de mercure et 3 parties de mercure métallique ; on ajoute au mélange, pendant la trituration, un peu d'alcool qui empêche le protochlorure de se soulever en poussière, on introduit ensuite le mélange dans une grande fiole de verre à fond plat (fig. 208) que l'on chauffe au bain de sable. Le sous-chlorure se sublime et vient se fixer sur la partie du ballon

qui n'est pas enfouie dans le sable. On peut enfin l'obtenir en chauffant dans une fiole à fond plat comme précédemment un mélange de sulfate d'oxydure et de sel marin; la réaction s'explique au moyen de l'équation

Fig. 208.



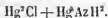
Il est important que le sulfate d'oxydure ne contienne pas de sulfate de protoxyde, sans quoi le calomel renfermerait du protochlorure.

En pharmacie, pour obtenir le sous-chlorure en poudre impalpable, on fait rendre la vapeur de ce produit dans un espace où l'on fait arriver en même temps de la vapeur d'eau; le sous-chlorure se dépose en poudre impalpable, et le protochlorure qui pourrait s'y trouver mêlé se dissout dans l'eau; le calomel est soumis à des lavages multipliés jusqu'à ce que les dernières eaux ne soient pas troublées par la potasse ni par l'hydrogène sulfuré. Le chlorure ainsi préparé porte le nom de *calomel à la vapeur*.

Le sous-chlorure sublimé en masses épaisses affecte la forme de prismes carrés terminés par des sommets à quatre faces. La lumière solaire le noircit; broyé dans l'obscurité, ce produit répand une lueur semblable à celle du sucre. La densité du sous-chlorure est de 7,15. Il est très-peu soluble dans l'eau; une dissolution de 1 partie d'acide chlorhydrique dans 250000 parties d'eau, donne encore un précipité dans un sel d'oxydure de mercure. Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, il se décompose en protochlorure et en mercure métallique. Il se combine à l'ammoniaque gazeuse, en formant un produit dont la composition est exprimée par la formule



En remplaçant le gaz ammoniac par de l'ammoniaque liquide, il se forme une poudre grise dont la composition se représente par



Il forme avec le chlorure d'étain un sel d'une composition bien

définie

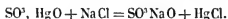


On emploie le calomel comme vermifuge et purgatif; on s'en sert parcellément dans le traitement des maladies scrofuleuses et vénériennes.

§ 911. Le *protochlorure de mercure*, connu généralement sous le nom de *sublimé corrosif*, peut s'obtenir par différents procédés.

On le prépare en versant de l'acide chlorhydrique concentré dans une liqueur également concentrée et bouillante d'azotate de protoxyde de mercure, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, ajoutant de l'acide chlorhydrique en quantité égale à celle qui a servi à faire la précipitation et faisant bouillir, le précipité se redissout, et, par le refroidissement, se sépare en beaux cristaux.

On l'obtient également en traitant directement par l'acide chlorhydrique le protoxyde de mercure, sous l'influence de l'alcool qui dissout le chlorure formé; cette méthode étant assez dispendieuse, on préfère préparer ce chlorure en opérant de la manière suivante. On fait un mélange intime de parties égales de sulfate de protoxyde de mercure et de sel marin qu'on introduit dans une fiole à fond plat chauffée sur un bain de sable; le protochlorure se sublime et vient se condenser sur les parties froides de la fiole, il reste au fond de la fiole un résidu qui est du sulfate de soude. La réaction s'explique, comme pour le sous-chlorure, au moyen de l'équation



Le chlorure obtenu par ce dernier procédé possède un aspect cristallin. Il est inaltérable à l'air. Sa densité est 6,5. Il entre en fusion à la température de 262 degrés, et bout vers 295 degrés. Sa vapeur est incolore et possède une densité de 9,42.

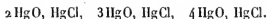
Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; 100 parties d'eau dissolvent 5,73 de chlorure de mercure à la température de 0 degré, et 54 parties à 100 degrés. L'alcool en dissout 2 $\frac{1}{2}$ parties à la température ordinaire de l'atmosphère; il se dissout dans 3 parties d'éther. Ce dernier l'enlève aux dissolutions aqueuses; on met à profit cette propriété dans les expertises de médecine légale pour déterminer la présence de ce sel.

L'acide sulfurique est sans action sur le protochlorure de mercure; l'acide azotique le dissout plus facilement que l'eau, et la dissolution évaporée laisse déposer le sel sans avoir subi d'altération. L'acide chlorhydrique bouillant en dissout de très-grandes quantités, et la liqueur se prend par le refroidissement en une masse cristalline d'aspect nacré, qui s'effleurit à l'air en perdant son eau d'hydratation.

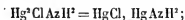
Une dissolution de protochlorure de mercure renfermant des matières organiques, de la gomme, de l'alcool ou une huile essentielle, se décompose quand on l'expose au contact prolongé des rayons solaires; elle passe à l'état de sous-chlorure.

Le protochlorure possède des propriétés toxiques très-énergiques. Il est cependant quelquefois employé en médecine. Sa principale application consiste dans son emploi pour la conservation des matières animales, et principalement pour les objets d'histoire naturelle et les préparations anatomiques. On l'emploie pareillement pour préserver les bois de l'invasion des vers.

On connaît des combinaisons d'oxyde et de chlorure de mercure qui se forment quand on verse dans une dissolution de sublimé corrosif, des alcalis caustiques ou des carbonates alcalins; on obtient ainsi des précipités dont la composition varie avec la manière d'opérer et les quantités de matières employées. Ces combinaisons, qui présentent tantôt une couleur grise, tantôt une couleur rouge ou violette, sont des oxychlorures qui ont pour formule



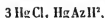
Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution de sublimé corrosif, il se forme un précipité blanc dont la composition est très-variable. Si l'on fait l'inverse, le précipité qu'on obtient présente une composition constante; il a reçu le nom de *chloramide de mercure*: il a pour formule



ce qui en ferait un composé de protochlorure de mercure, avec une substance qui ne différerait de l'ammoniaque qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent de mercure. Enfin, si l'on verse de l'ammoniaque caustique goutte à

480 COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE BROME, ETC.

goutte dans une dissolution du sublimé corrosif, en ayant soin de maintenir ce corps en grand excès, on obtient encore un précipité blanc dont la composition est exprimée par la formule



qui ne diffère, comme on le voit, de l'oxyde ammonio-mercurique qu'en ce que l'oxygène s'y trouve remplacé par une quantité de chlore équivalente.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE BROME ET L'IODE.

§ 912. Le mercure forme avec le brome et l'iode des combinaisons correspondant à celles qu'il forme avec le chlore.

Le *sous-bromure de mercure* s'obtient quand on fait réagir le bromure de potassium sur un sel d'oxydure de mercure; il se produit un précipité blanc qui possède les mêmes propriétés que le sous-chlorure; il forme ainsi que lui des combinaisons définies avec l'ammoniaque et les bromures métalliques. Sa composition est exprimée par la formule



§ 913. Le *protobromure* s'obtient par l'action du brome sur composé précédent ou sur le mercure métallique; il se présente sous la forme de cristaux incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Soumis à l'action de la chaleur, il fond et se sublime. Il forme aussi des sels doubles cristallisés avec les bromures alcalins. Sa composition est exprimée par la formule



§ 914. Le *sous-iodure de mercure* s'obtient difficilement à l'état de pureté; on le prépare en versant de l'iodure de potassium dans la dissolution d'un sel d'oxydure de mercure. C'est un précipité de couleur jaune-verdâtre, qui par son exposition à la lumière se colore en vert-olive, puis en brun, en même temps qu'il se transforme en protoiodure et en mercure métallique. Chauffé brusquement, il se volatilise; si, au contraire, on le chauffe lentement, il subit la même transformation que par l'action de la lumière. Il a pour formule



COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE CYANOGENE. 481

§ 913. Le *protoiodure de mercure* se forme quand on mélange directement dans un mortier des proportions convenables de mercure et d'iode et ajoutant au mélange une petite quantité d'alcool pour l'entretenir humide pendant la trituration. On l'obtient plus facilement en versant de l'iodure de potassium dans une dissolution de sublimé corrosif. Il se forme un précipité rouge qui est du protoiodure de mercure. Ce produit se redissout dans un excès d'iodure de potassium, et la dissolution laisse déposer, par le refroidissement, de beaux cristaux jaunes. Le protoiodure de mercure se présente sous deux modifications diversement colorées, une rouge et une jaune, qui présentent, en outre, le phénomène de dimorphisme le plus complet. En effet, les cristaux rouges sont des octaèdres à base carrée appartenant au deuxième système, tandis que les cristaux jaunes appartiennent au quatrième. L'alcool et les acides le dissolvent également et le laissent cristalliser de leur dissolution. Il exige 150 parties d'eau pour se dissoudre, et sa dissolution tant dans l'eau que dans l'iodure de potassium, l'alcool et les acides, est complètement incolore. L'iodure s'y trouve dissous sous la modification jaune, et lorsque la cristallisation s'opère, il passe au rouge.

Le protoiodure de mercure, soumis à l'action de la chaleur, passe à l'état de modification jaune. Si l'on élève la température, il fond et se sublime en conservant cette coloration, mais quelque temps après le refroidissement il reprend sa couleur primitive.

Sa composition est représentée par la formule



COMBINAISON DU MERCURE AVEC LE CYANOGENE.

§ 916. Le cyanure de mercure s'obtient en versant de l'acide cyanhydrique en dissolution étendue sur du protoxyde de mercure. On le prépare plus facilement en faisant bouillir 2 parties de bleu de Prusse réduit en poudre fine avec 1 partie de protoxyde de mercure et 8 parties d'eau; lorsque le mélange a pris une teinte brune, on arrête l'ébullition et l'on filtre la liqueur. Pour la priver d'une petite quantité de fer qu'elle contient toujours, on la fait bouillir avec très-peu de protoxyde de mercure, on la filtre ensuite bouillante, puis on l'abandonne au repos; elle laisse alors déposer,

482 COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE CYANOGENE.

par le refroidissement, des cristaux prismatiques blancs de cyanure de mercure neutre. On l'obtient encore, et d'une manière plus commode, en faisant bouillir des dissolutions de cyanoferrure de potassium et de sulfate de protoxyde de mercure. La liqueur abandonne, par le refroidissement, le cyanure de mercure en beaux cristaux. Ce sel a pour formule



Le cyanure de mercure se décompose par la chaleur en dégageant du cyanogène. Il est très-soluble dans l'eau bouillante; l'alcool n'en dissout que de petites quantités. L'affinité du cyanogène pour le mercure est telle, que son oxyde décompose le cyanure de potassium en donnant naissance à du cyanure de mercure et à de la potasse. Les acides sulfhydrique, iodhydrique et chlorhydrique décomposent le cyanure de mercure; l'acide azotique est sans action. L'acide sulfurique concentré le transforme en une masse gélatineuse dégageant de l'acide cyanhydrique et formant du sulfate de mercure.

La dissolution du cyanure de mercure dans l'eau forme avec l'oxyde de mercure, lorsqu'elle est portée à l'ébullition, un oxy-cyanure de mercure cristallisé. Il forme également avec le cyanure de potassium une combinaison bien définie dont la composition est représentée par la formule



Si l'on verse une dissolution de bromure de potassium dans une dissolution de cyanure de mercure, il s'y forme bientôt de petites paillettes blanches, dont la composition est exprimée par la formule



Les bromures de sodium, de barium et de strontium donnent des composés analogues par leur union avec le cyanure de mercure. En mêlant des dissolutions saturées de cyanure de mercure et d'iodure de potassium, on obtient un composé peu soluble, qui se sépare à l'état de paillettes blanches ressemblant à de l'argent poli; les acides, même étendus, le décomposent, précipitent de l'iodure de mercure et dégagent de l'acide cyanhydrique.

AZOTURE DE MERCURE. Éq. = 314 ou 3925,0.

§ 917. Cet azoture s'obtient en faisant arriver un courant d'ammoniaque sèche dans un tube à boule contenant du protoxyde de mercure préparé par précipitation, et jusqu'à ce que l'oxyde cesse d'en absorber. On plonge ensuite la boule dans un bain d'huile maintenu à la température de 120 à 140 degrés, en continuant à faire arriver le courant d'ammoniaque, mais plus rapide qu'au commencement, et tant qu'il se forme de l'eau. Après le refroidissement, on traite la matière par de l'acide azotique bien exempt d'acide azoteux, pour dissoudre l'oxyde de mercure qui n'a pas été décomposé, puis on la lave et on la dessèche.

L'azoture de mercure est une poudre brune; soumis à l'action d'une température très-peu supérieure à 100 degrés, il détone avec violence : il détone également sous le choc du marteau. Mis en contact avec l'acide sulfurique concentré, il s'échauffe jusqu'au point de détoner. L'acide sulfurique étendu le dissout en produisant un mélange de sulfate d'oxydule et de protoxyde de mercure; il se forme en même temps du sulfate d'ammoniaque. Les acides azotique et chlorhydrique le décomposent en produisant un sel double d'ammoniaque et de mercure.

La composition de l'azoture de mercure se représente par la formule



SELS D'OXYDULE DE MERCURE.

SULFATE D'OXYDULE DE MERCURE.

§ 918. Le meilleur procédé pour obtenir ce sel à l'état de pureté consiste à traiter l'azotate d'oxydule de mercure par l'acide sulfurique, le précipité blanc qui se forme est soumis à plusieurs lavages à l'eau distillée. On peut l'obtenir également en chauffant l'acide sulfurique avec un excès de mercure, et évitant de trop élever la température, car, dans ce cas, il se formerait un peu de sulfate de protoxyde. Il cristallise en prismes blancs volumineux. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau; 1 partie se dissout dans 300 parties d'eau bouillante.

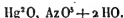
Sa composition est exprimée par la formule



AZOTATES D'OXYDULE DE MERCURE.

§ 919. On connaît plusieurs combinaisons de l'acide azotique avec l'oxydule de mercure.

L'*azotate neutre* s'obtient en dissolvant à froid dans l'acide azotique étendu du mercure métallique en grand excès; il se forme, au bout de très-peu de temps, de gros cristaux d'azotate neutre d'oxydule de mercure, dont la composition se représente par la formule



Ce sel est soluble dans une petite quantité d'eau; traité par une quantité beaucoup plus grande de ce liquide, il se décompose en sel acide soluble et en sel basique insoluble.

L'*azotate basique d'oxydule de mercure* s'obtient en faisant réagir, à la température ordinaire, de l'acide azotique sur un grand excès de mercure: il se dépose, à la surface du métal, de gros cristaux prismatiques. La composition de ce sel est représentée par la formule



§ 920. L'*azotate bibasique d'oxydule de mercure* se forme quand on traite les deux sels précédents par l'eau tiède; il se dépose à l'état d'une poudre blanche, mais, dans ce cas, le sel est quelquefois impur, il contient de l'azotate de protoxyde. Il vaut mieux le préparer en faisant réagir à chaud de l'acide azotique sur le mercure, jusqu'à saturation complète: il se forme de petits cristaux jaunes qui ont pour formule



Pour distinguer l'azotate neutre de l'azotate basique, on a recours au sel marin en dissolution concentrée; avec l'azotate neutre, il se forme du chlorure de mercure incolore Hg^2Cl , tandis qu'avec l'azotate basique, la substance devient grise; il s'est en effet formé dans ce cas, en même temps que du chlorure Hg^2Cl , de l'oxydule de mercure.

On prépare, en pharmacie, sous le nom de *mercure soluble d'Hahnemann*, un composé que l'on représente par la formule



qui se précipite sous la forme d'une poudre noire quand on verse goutte à goutte de l'ammoniaque dans de l'azotate d'oxydure de mercure, les deux substances employées étant à l'état de dissolutions très-étendues. La composition de ce sel varie suivant la température et l'état de concentration des liquides employés.

Le mercure forme, avec les autres oxacides minéraux et les acides organiques, des sels parfaitement définis dont la description nous entraînerait trop loin sans profit dans un cours de cette nature.

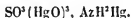
SELS DE PROTOXYDE DE MERCURE.

SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

§ 921. Ce sel s'obtient en mêlant 5 parties d'acide et 4 parties de mercure, et chauffant le mélange jusqu'à ce qu'il se soit complètement transformé en une matière blanche cristalline : on continue à chauffer le sel jusqu'à ce qu'il dégage des vapeurs d'acide sulfurique. Il est alors considéré comme pur. Il cristallise en aiguilles blanches qui attirent l'humidité de l'air. On peut le chauffer jusqu'au rouge sombre sans lui faire éprouver de décomposition ; il devient jaune, puis brun, et reprend sa couleur blanche par le refroidissement. Il est employé dans la préparation en grand du sublimé corrosif. Sa formule est



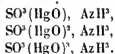
Le sulfate neutre de protoxyde de mercure, traité par un excès d'ammoniaque caustique, fournit une poudre blanche, légère, connue sous le nom de *turbith ammoniacal*, dont la composition est exprimée par la formule



C'est, comme on voit, le sulfate de la base ammonio-mercurique.

M. Millon a démontré qu'il se forme dans cette action, indépendamment de ce produit, trois sels cristallisables, dont la composi-

tion est représentée par les formules



Ces trois sels sont décomposés par l'eau.

SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE BASIQUE.

§ 922. Quand on traite le sulfate ci-dessus par une quantité d'eau considérable et qu'on laisse l'action se produire pendant un temps suffisant, il se dépose une poudre d'un jaune citron, qui est employée en médecine sous le nom de *turbith minéral*. On lui assigne la formule



AZOTATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

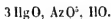
§ 923. Cet azotate s'obtient en faisant dissoudre du protoxyde de mercure dans de l'acide azotique en excès, évaporant le liquide à une douce chaleur, et continuant l'évaporation sous une cloche au-dessus de la chaux ou de l'acide sulfurique; il se dépose, au bout d'un temps plus ou moins long, des cristaux assez volumineux. Ce sel se forme encore lorsqu'on fait bouillir de l'acide azotique en excès avec du mercure métallique; le liquide est évaporé comme ci-dessus, et les mêmes cristaux apparaissent lorsque la liqueur a atteint une concentration suffisante. Ils constituent l'azotate basique, et se représentent par



La liqueur sirupeuse qui surnage les cristaux possède une composition constante, et peut être considérée comme de l'azotate neutre; sa formule est



Les deux sels précédents, traités par une grande quantité d'eau, laissent déposer un précipité blanc, insoluble, d'azotate de mercure tribasique

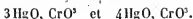


Ce sel perd, par la chaleur, son équivalent d'eau, et devient anhydre.

Les azotates de protoxyde de mercure dissolvent peu à peu du mercure métallique et passent à l'état de sels d'oxydure.

CHROMATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

§ 924. L'acide chromique forme avec le mercure deux combinaisons que l'on représente par les formules



Le chromate tribasique se produit lorsqu'on fait bouillir le bichromate de potasse avec la modification jaune de protoxyde de mercure, ou bien en versant de l'azotate de protoxyde dans une dissolution de bichromate de potasse. Le précipité qui se forme est d'un rouge brique. Quant à l'autre combinaison, on l'obtient en faisant bouillir pendant longtemps la variété rouge d'oxyde de mercure avec le bichromate de potasse.

FULMİNATE DE MERCURE.

§ 925. On connaît, sous le nom de *fulminate de mercure*, une combinaison que forme le protoxyde de ce métal avec un acide particulier, auquel on a donné le nom d'*acide fulminique*, en raison de ses propriétés explosives. On le prépare de la manière suivante : On dissout 1 partie de mercure dans 12 parties d'acide azotique, et l'on ajoute à la dissolution 11 parties d'alcool à 86 centièmes, puis on la porte à l'ébullition sur un bain de sable. Aussitôt que cette dernière a commencé, le vase est retiré du feu, puis on laisse la réaction continuer d'elle-même. Dès que l'action a cessé, le fulminate se dépose au fond de la liqueur; pour le recueillir, on étend d'eau, puis on le jette sur un filtre, enfin on le lave jusqu'à ce que les eaux provenant de ce lavage ne manifestent plus de réaction acide. Pendant la réaction de l'azotate du mercure sur l'alcool, il se dégage de l'acide carbonique, du bioxyde d'azotate et des vapeurs nitreuses, il se produit en outre des éthers acétique, formique, azoteux, de l'aldéhyde, des acides formique, acétique, oxalique, etc.

Le fulminate de mercure présente l'aspect de petits cristaux

blancs-jaunâtres; il est soluble dans 130 parties d'eau bouillante, mais celle-ci le laisse déposer presque entièrement par le refroidissement. Ce corps détone avec une extrême violence soit par la chaleur, soit par le choc, et par cela même il devient très-difficile à manier, lorsqu'il est sec.

Cette propriété du fulminate de mercure de détoner par le choc a, depuis un certain temps, été mise à profit dans la fabrication des capsules des armes à feu. On l'emploie de la manière suivante : Après avoir fait égoutter le fulminate obtenu par le procédé que nous venons d'indiquer, on le mêle avec $\frac{1}{8}$ de son poids de nitre, et l'on effectue le mélange des deux substances sur une table de marbre, à l'aide d'une mollette en bois; la pâte est ensuite placée dans les capsules, puis desséchée : on la recouvre quelquefois d'un vernis pour la préserver de l'humidité. L'addition du nitre au fulminate présente le triple avantage d'augmenter la flamme de l'amorce, d'atténuer l'explosion du fulminate et de diminuer le danger du grenage et du séchage.

La décomposition du fulminate de mercure s'effectuant d'une manière instantanée, cette substance ne saurait être employée comme poudre de tir, aucune arme n'étant susceptible de résister à son action.

MM. Gay-Lussac, Aubert et Péliissier ont reconnu que si l'on dispose l'une au-dessus de l'autre une trainée de fulminate et une de poudre ordinaire, et qu'on mette le feu au fulminate, cette dernière sera dispersée tout entière sans avoir brûlé. Si l'on fait l'expérience inverse, dès que l'inflammation sera parvenue au fulminate, ce corps dispersera subitement le reste de la poudre avant que l'inflammation ait pu l'atteindre.

On avait considéré l'acide fulminique comme un isomère de l'acide cyanique, et par suite les fulminates comme des isomères des cyanates. Des recherches récentes de M. Léon Chichkoff ont démontré que la molécule de cet acide était beaucoup plus complexe qu'on ne l'avait admis jusqu'à présent, et qu'on devait le considérer comme résultant de l'accouplement de deux groupements particuliers, dont l'un renfermerait de la vapeur nitreuse, ce qui rend parfaitement compte de ses propriétés explosives. Nous reviendrons sur ce sujet à l'époque où nous traiterons de l'étude des matières organiques.

AMALGAMES.

§ 926. Le mercure forme avec un grand nombre de métaux des composés auxquels on donne le nom d'*amalgames*. Le mercure domine-t-il, l'amalgame est liquide; dans le cas contraire, il est solide. D'après Berzelius, le mercure forme avec les métaux des combinaisons bien définies, et, quelle que soit la quantité de mercure qu'on ait ajoutée, cette combinaison reste en dissolution : mais, si l'on presse dans un nouet formé d'une peau de chamois un amalgame quelconque rendu liquide par une grande quantité de mercure, et qu'on vienne à exprimer ce nouet, tout le mercure excédant passe à travers la peau contenant, il est vrai, un peu de métal étranger, mais il reste dans le nouet une combinaison bien définie du métal avec le mercure.

Le mercure se combine directement à froid avec certains métaux; avec d'autres, dont l'union ne saurait s'effectuer directement, on a recours à l'amalgame de potassium, que l'on traite par une dissolution neutre du métal à amalgamer.

Le potassium et le sodium se combinent avec le mercure avec une telle énergie, que la masse devient incandescente. Ces alliages décomposent l'eau; les amalgames de zinc et d'étain contenant du mercure en excès, abandonnent des cristaux d'une composition définie, quand on les exprime dans un nouet. La combinaison de l'argent avec le mercure cristallise avec facilité; on la rencontre souvent toute formée dans la nature, sous la forme de dodécaèdres réguliers, dont la composition est représentée par



L'or se combine également au mercure avec la plus grande facilité : cet amalgame était autrefois employé pour dorer le cuivre.

Le cuivre forme un amalgame que les dentistes emploient pour plomber les dents. Cet amalgame possède des propriétés remarquables : chauffé à une température voisine de l'ébullition du mercure, il se gonfle et se recouvre de mercure; mais qu'on le broie dans un mortier afin de le bien mélanger, il se ramollit et peut être pétri entre les doigts, même longtemps après son refroidissement. Au bout d'un certain temps, il devient très-dur et possède une texture cristalline à grains très-fins.

On le prépare de la manière suivante : On fait dissoudre une quantité quelconque de mercure dans l'acide sulfurique, et le sulfate obtenu est trituré avec du cuivre en poudre fine et de l'eau à 60 ou 70 degrés. L'amalgame est ensuite lavé et exprimé dans un nouet pour séparer le mercure en excès : on le divise en petites tablettes qui durcissent au bout de quelques heures.

L'amalgame d'étain, qui est l'un des plus importants, est appliqué, comme on sait, à l'étamage des glaces, et est connu sous le nom de *tain*.

L'étamage des glaces s'effectue de la manière suivante : On prend une feuille d'étain qui doit avoir la dimension de la glace, que l'on a d'abord bien polie ; on étend cette feuille d'étain sur une table bien dressée, et, après l'avoir imprégnée de mercure dans toutes ses parties, on fait glisser la glace, qui chasse devant elle le mercure en excès ; on la recouvre ensuite de blocs de plâtre sur toute sa surface, en ayant soin d'incliner légèrement la table : le mercure en excès s'écoule, et au bout de quinze à vingt jours, l'opération étant jugée complètement terminée, l'amalgame adhère suffisamment à la glace. La composition de cet amalgame est environ de 4 parties d'étain pour 1 de mercure.

L'amalgame formé de 1 partie de bismuth et de 4 parties de mercure présente la propriété d'adhérer fortement aux corps sur lesquels on l'applique. Lorsqu'on verse cet amalgame dans un ballon bien sec et qu'on le promène successivement sur tous les points de la surface intérieure, on produit un très-bel étamage.

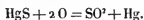
EXTRACTION DU MERCURE.

§ 927. Le mercure se rencontre à l'état libre dans la nature, mais toujours en petite quantité sous forme de globules disséminés dans une matière bitumineuse. Le minerai de mercure le plus important est le sulfure, qu'on désigne sous le nom de *cinabre*. Les deux gisements les plus considérables de ce sulfure sont ; celui d'Almaden en Espagne, dans la province de la Manche, et celui d'Idria en Carniole. On rencontre également un gisement de cinabre dans le duché des Deux-Ponts ; mais la matière est moins abondante et surtout moins riche.

Le principe de l'extraction du mercure au moyen du cinabre est

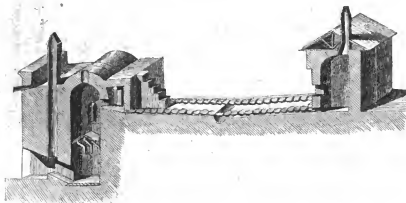
des plus simples : il consiste à en opérer le grillage dans un appareil distillatoire ; de cette façon, le soufre se brûle et passe tout entier à l'état d'acide sulfureux, tandis que le mercure révivifié, ne pouvant à cette température s'unir à l'oxygène atmosphérique, se dégage en vapeur et peut être condensé dans des appareils convenablement disposés.

La réaction s'exprime facilement au moyen de l'équation



§ 928. A Almaden, le traitement consiste (*fig. 209*) à intro-

Fig. 209.



duire de gros morceaux de cinabre sur la sole d'un four percé de trous ; au-dessus on dispose des fragments de plus petite dimension, puis des briquettes formées par un mélange d'argile et de minerai pulvérulent. On place sur la grille, et au-dessous de la sole, des broussailles qui servent de combustible. A la partie supérieure du four et latéralement, sont pratiquées six ouvertures qui communiquent avec des files d'allonges en terre emboîtées les unes dans les autres, auxquelles on donne le nom d'*aludels*, et qu'on dispose sur deux plans inclinés en sens contraire. Le combustible étant allumé, la flamme pénétrant à travers les trous de la sole et venant lécher les morceaux de cinabre, le sulfure se décompose, l'acide sulfureux se dégage sous forme gazeuse par la cheminée, tandis que les vapeurs mercurielles se condensent dans

les aludels, pour aller de là se déverser au moyen de rigoles dans un réservoir commun. La portion de vapeur mercurielle qui ne s'est pas condensée dans les aludels arrive finalement dans une grande chambre où la condensation s'achève; il n'y a que très-peu de vapeur qui s'échappe dans l'atmosphère.

§ 929. A Idria, le traitement est le même, seulement les appareils de condensation sont plus parfaits. Le fourneau dans lequel on opère est formé de plusieurs voûtes (fig. 210 et 211). Sur la

Fig. 210

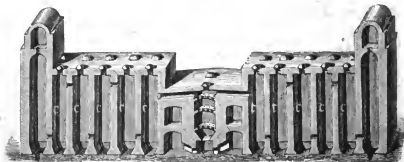
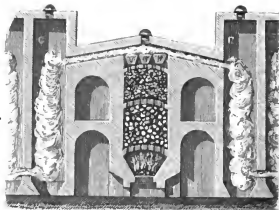


Fig. 211



première on place les plus gros morceaux, sur la seconde on dispose des morceaux plus petits, enfin sur la troisième on charge du minerai pulvérulent et des résidus mercuriels d'opérations précé-

dentes, qu'on introduit dans des capsules en terre. Lorsque le four est chargé de matières, on allume le combustible et l'on élève graduellement la température; les vapeurs mercurielles entraînées arrivent successivement dans des chambres de condensation CCCC, qui sont disposées de façon à contrarier la vapeur mercurielle, c'est-à-dire que celle-ci arrivant dans la première chambre par la partie supérieure, en ressort pour passer dans la seconde chambre par la partie inférieure. La presque totalité du mercure se condense dans les trois premières chambres, d'où il coule dans des rigoles qui l'amènent dans un réservoir commun. Afin que la condensation des vapeurs soit complète, on dispose dans les dernières chambres des planchettes inclinées sur lesquelles on fait constamment couler de l'eau.

§ 930. Le minerai qu'on exploite dans le duché des Deux-Ponts est du cinabre mélangé d'une forte proportion de calcaire. Pour en retirer le mercure, on se contente de le distiller dans des cornues de terre auxquelles on adapte des récipients de même nature, au fond desquels on introduit une certaine quantité d'eau. On établit dans un fourneau de galère plusieurs rangées de ces cornues; les récipients sont placés en dehors du fourneau et refroidis par le contact de l'atmosphère. La réaction est facile à comprendre: le sulfure de mercure est décomposé par la chaux; il se forme du sulfure de calcium et du sulfate de chaux qui restent comme résidu, tandis que les vapeurs mercurielles viennent se condenser dans les récipients.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'OXYDULE ET DE PROTOXYDE DE MERCURE.

§ 931. Quand on verse de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque dans la dissolution d'un sel d'oxydule, il se forme un précipité noir, qu'un excès de réactif ne dissout pas. Ce précipité, chauffé, abandonne du mercure métallique. Avec les sels de protoxyde, le précipité formé avec la potasse ou la soude est jaune, et l'ammoniaque produit un précipité blanc.

Les carbonates alcalins produisent, dans les sels d'oxydule, un précipité jaune sale, qui passe facilement au noir. Avec les sels de protoxyde, le précipité est blanc.

Le cyanoferrure de potassium forme, avec les sels d'oxydure, un précipité blanc; il en est de même dans les sels de protoxyde; mais, dans ce dernier cas, le précipité exposé à l'air ne tarde pas à tourner au bleu.

L'acide sulfhydrique produit un précipité noir dans les sels d'oxydure; même précipité avec les hydrosulfates. Dans les sels de protoxyde, l'acide sulfhydrique produit un précipité blanc quand l'acide est en petite quantité; s'il est employé en grande quantité, il est jaune-orangé, et si on le fait digérer avec le réactif, il devient noir. Les hydrosulfates en petite quantité donnent des précipités blancs ou jaunes, qui deviennent noirs dans un excès de réactif.

L'iodure de potassium donne, avec les sels d'oxydure, un précipité jaune-verdâtre, soluble dans un excès d'iodure. Avec les sels de protoxyde, le précipité est d'un beau rouge; ce précipité se redissout facilement dans un excès d'iodure ou dans un excès du sel mercuriel.

L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles donnent, avec les sels d'oxydure même très-étendus, un précipité blanc de chlorure de mercure insoluble; avec les sels de protoxyde, il ne se forme aucun précipité dans les liqueurs étendues. Ce caractère sert à distinguer facilement les deux sels. Lorsqu'ils sont à l'état de mélange, on précipite d'abord tout l'oxydure à l'état de chlorure, et dans les eaux qui surnagent on verse de la potasse qui produit un précipité jaune.

CHAPITRE QUARANTE-SIXIÈME.

ARGENT.

Propriétés physiques et chimiques de l'argent. — Action de l'oxygène et de l'air, des acides, des bases. — Oxyde d'argent. — Sulfure, chlorure, bromure et iodure d'argent. — Sels d'argent. — Azotate et sulfate d'argent. — Photographie. — Extraction de l'argent. — Méthode américaine. — Méthode saxonne. — Alliages d'argent. — Essais des alliages d'argent, 1^o par coupellation; 2^o par voie humide. — Caractères des sels d'argent.

ARGENT. Éq. = 108 ou 1350,0.

§ 932. Ce métal, que les anciens désignaient sous le nom de *Diane*, en raison de sa belle couleur blanche, symbole de pureté, reçut plus tard celui qu'il porte aujourd'hui, du mot grec *αργυρος*, qui signifie blanc. Par le polissage, il acquiert un éclat des plus remarquables; il réfléchit alors fortement la lumière. Après l'or, c'est le plus malléable et le plus ductile de tous les métaux. On peut, en effet, le réduire en feuilles tellement minces, qu'il en faut au moins superposer 100 000 pour faire une épaisseur de 2 centimètres, et de plus avec 1 gramme d'argent on peut obtenir un fil de 2 500 mètres de longueur. La ténacité de ce métal est assez considérable; un fil de 0^m,002 de diamètre ne rompt, en effet, que sous un poids de 85 à 90 kilogrammes.

L'argent entre en fusion vers la température de 1 000 degrés. Si l'on fond ce métal dans un creuset, qu'on l'abandonne à un refroidissement lent, qu'on perce ensuite la croûte qui se trouve à la surface, puis qu'on décante rapidement le liquide intérieur, on obtient des cristaux qui présentent peu de volume et de netteté, dont la forme est celle de l'octaèdre. La nature nous le présente cristallisé sous cette forme. L'argent est peu volatil; néanmoins, lorsqu'on le maintient pendant quelque temps à la température d'une bonne forge, il éprouve une perte de poids très-

sensible. Exposé au foyer d'une forte lentille, ou soumis à la température élevée que produit le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, il se volatilise promptement; ses vapeurs présentent une belle couleur verte.

L'argent conserve son éclat, même à l'air humide. L'acide sulfhydrique l'attaque facilement et le noircit; aussi les vases d'argent dans lesquels on place des œufs, du poisson un peu avancé, ou qui sont exposés aux émanations des fosses d'aisances, noircissent-ils promptement.

§ 933. Chauffé au contact de l'air, l'argent ne s'unit à l'oxygène à aucune température; mais lorsqu'il est soumis à une chaleur supérieure à celle qui détermine sa fusion, il présente un curieux phénomène signalé pour la première fois par M. Samuel Lucas, essayeur de la Monnaie de Londres, et étudié depuis attentivement par M. Gay-Lussac. Si l'on maintient en fusion, dans un creuset de Hesse, au contact de l'air, 1 ou 2 kilogrammes d'argent pur, on observe une absorption rapide d'oxygène : c'est une véritable dissolution de ce gaz dans l'argent liquide, car il ne se forme dans cette circonstance aucune combinaison. On peut mettre plus facilement en évidence cette absorption d'oxygène en projetant à la surface du métal fondu du salpêtre par petites portions, ce sel maintenant constamment par sa décomposition une atmosphère d'oxygène dans le creuset. Vient-on maintenant à refroidir brusquement l'argent en plongeant le creuset qui le contient dans l'eau, l'oxygène se dégage aussitôt avec une effervescence tumultueuse. Gay-Lussac a reconnu que l'argent pouvait absorber dans cette expérience jusqu'à vingt-deux fois son volume de gaz oxygène. On attribue au dégagement brusque de ce gaz le phénomène du rochage sur lequel nous reviendrons lorsque nous parlerons de la coupellation. La présence d'une certaine quantité d'or suffit pour faire perdre à l'argent cette propriété d'absorber l'oxygène à une température élevée.

L'argent, inaltérable à l'air à des températures élevées, ne s'oxyde pas non plus au rouge, sous l'influence de la potasse et des azotates alcalins; de là, l'emploi de ce métal pour former des vases qu'on utilise dans les analyses chimiques quand il s'agit d'attaquer des minéraux par la potasse caustique ou le nitre, substances qui altéreraient profondément le platine.

L'acide chlorhydrique n'exerce aucune action sur l'argent, même à la température de l'ébullition, à moins que le métal ne soit très-divisé. L'acide sulfurique étendu n'attaque pas l'argent; concentré, il est décomposé par ce métal à l'aide de la chaleur; de l'acide sulfureux se dégage, et l'on obtient du sulfate d'argent, qui se dépose sous la forme d'une poudre blanche. L'acide azotique l'attaque, même à froid; du bioxyde d'azote se dégage en même temps que l'argent disparaît; la liqueur abandonne par l'évaporation de beaux cristaux d'azotate d'argent. L'acide sulfhydrique l'altère rapidement; la surface du métal se recouvre alors d'une couche noire de sulfure d'argent. Ce métal se ternit encore lorsqu'on le laisse en contact avec certains chlorures, et notamment avec du sel marin; il y a formation de chlorure d'argent.

§ 934. L'argent forme avec l'oxygène trois combinaisons définies, savoir :

Un sous-oxyde.....	Ag^2O ,
Un protoxyde.....	AgO ,
Et un bioxyde.....	AgO^2 .

Un seul de ces composés jouit de propriétés basiques : c'est le protoxyde. C'est aussi le seul dont nous décrirons les propriétés.

PROTOXYDE D'ARGENT. Éq. = 116 ou 1450,6.

§ 935. Le *protoxyde d'argent* est pulvérulent et de couleur olive foncé. Il est légèrement soluble dans l'eau; sa dissolution possède une faible réaction alcaline. C'est une base puissante, qui se rapproche sous ce rapport des alcalis et du protoxyde de plomb. Il s'unit à tous les acides et neutralise complètement les plus énergiques. Néanmoins, à l'état d'isolement, cet oxyde est très-peu stable; il suffit, en effet, d'une faible chaleur pour le détruire; la lumière solaire elle-même le noircit et le change en partie en argent métallique avec dégagement d'oxygène. Il se combine avec plusieurs oxydes métalliques, et notamment avec ceux de cuivre, de fer et de manganèse.

L'ammoniaque dissout le protoxyde d'argent; par l'évaporation de la liqueur, il se sépare une poudre noire, susceptible de détoner violemment, soit par un choc brusque, soit par une légère éléva-

tion de température, et qu'on désigne sous le nom d'*argent fulminant*; la composition de cette substance n'est pas bien établie.

Le protoxyde d'argent s'obtient en décomposant une dissolution d'azotate d'argent par la potasse caustique; il se sépare immédiatement un précipité brun clair d'oxyde hydraté qui perd facilement son eau, soit par exposition dans le vide, soit sous l'influence d'une température ménagée.

SULFURE D'ARGENT. Éq. = 124 ou 1550,0.

§ 936. Le soufre s'unit facilement à l'argent; la combinaison s'effectue d'une manière directe; on obtient un composé cristallisable qui correspond au protoxyde d'argent. On peut l'obtenir également en décomposant un sel d'argent par l'acide sulfhydrique. Dans ce cas, il se présente sous la forme d'une poudre noire complètement amorphe.

Chauffé convenablement, il fond et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Ce sulfure d'argent se rencontre dans la nature sous la forme d'octaèdres réguliers de couleur gris foncé, doués d'un certain éclat. Sa densité est de 7,2.

Chauffé au contact de l'air, le sulfure d'argent se transforme en acide sulfureux et en argent métallique. Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique le décomposent à l'aide de la chaleur.

Le sel marin et plusieurs autres chlorures le transforment, à l'aide de la chaleur, en chlorure d'argent.

Le sulfure d'argent s'unit à plusieurs sulfures métalliques, et notamment aux sulfures d'arsenic et d'antimoine. La nature nous offre plusieurs de ces sulfures à l'état cristallisé; tels sont : l'argent antimoniosulfuré



l'argent arséniosulfuré



La composition du sulfure d'argent est exprimée par la formule



CHLORURE D'ARGENT. Éq. = 143,5 ou 1793,75.

§ 937. Le *chlorure d'argent*, qu'on rencontre dans la nature sous la forme de cubes, s'obtient par double décomposition. Précipité récemment, il est blanc, caillibotté, très-pesant. Il se réunit parfaitement par l'agitation, surtout lorsqu'on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'acide azotique.

Le chlorure d'argent, exposé à la lumière diffuse, devient bleu, puis violet et enfin noir. L'effet est beaucoup plus rapide sous l'influence des rayons solaires. C'est le plus insoluble de tous les corps connus. Une partie du chlorure d'argent exige, en effet, pour se dissoudre, 1,350,000 d'eau.

Le chlorure d'argent fond vers 400 degrés et forme une masse transparente, qui par le refroidissement prend l'aspect de la corne; de là les noms de *Diune cornée*, de *Lune cornée*, que lui donnaient les anciens chimistes.

Il n'est décomposé sous l'influence de la chaleur ni par l'oxygène ni par le charbon. L'hydrogène le décompose, au contraire, avec facilité. On met à profit cette propriété pour préparer de l'argent pur. Il se réduit encore très-facilement, lorsqu'on le chauffe avec un mélange de charbon et de carbonate alcalin.

Le fer et le cuivre le réduisent à sec à la température ordinaire. La réduction se fait beaucoup plus promptement lorsqu'on le mouille avec une dissolution de sel marin.

Le chlorure d'argent est insoluble dans les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique; il est pareillement insoluble dans les alcalis fixes, très-soluble, au contraire, dans l'ammoniaque. La dissolution ammoniacale exposée à l'air laisse déposer de petits cristaux cubiques de chlorure d'argent à mesure que l'ammoniaque s'évapore.

La potasse et la soude caustique, sans action à froid sur le chlorure d'argent, le décomposent rapidement à la température de l'ébullition; on obtient alors un chlorure alcalin qui reste dissous, et de l'oxyde d'argent qui se précipite. En ajoutant du sucre à ce mélange, il se sépare de l'argent réduit. M. Levol recommande cette méthode pour préparer de l'argent pur.

M. Peligot conseille le procédé suivant, comme permettant

d'obtenir de l'argent parfaitement pur d'un alliage quelconque d'argent et de cuivre.

On traite l'alliage, quel qu'en soit le titre, par l'acide azotique, en ayant soin d'opérer sur au moins un demi-kilogramme, la purification d'une quantité de métal un peu considérable étant à la fois plus facile et plus sûre. La dissolution étant complète, on étend d'eau distillée, puis on laisse reposer et l'on décante ensuite sur un triple filtre en papier, afin de séparer les traces d'or qu'elle pourrait tenir en suspension. Cette liqueur est reçue dans un vase de 10 litres environ de capacité, qu'on achève de remplir avec de l'eau pure. L'addition de l'acide chlorhydrique, en léger excès, précipite tout le métal sous forme de chlorure.

Le précipité soigneusement divisé par l'agitation étant rassemblé au fond du vase, on décante, avec un siphon en verre, la liqueur claire qui l'accompagne. On continue les lavages à l'eau jusqu'à ce que le prussiate de potasse n'accuse plus la moindre trace de cuivre. Le précipité, desséché soigneusement, est enfin réduit par un mélange de charbon et de craie. Le culot d'argent, lavé d'abord, est refondu sous le charbon, puis coulé en lames.

Cette opération bien exécutée fournit ordinairement de l'argent à 1000 millièmes.

Les chlorures alcalins dissolvent à chaud une certaine quantité de chlorure d'argent et donnent, par le refroidissement, des composés cristallins. Le chlorure d'argent récemment précipité se dissout dans les hyposulfites solubles. Il se dissout également dans le cyanure de potassium.

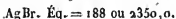
On peut employer le chlorure d'argent pour argenter certains métaux. Avec 8 parties de ce chlorure, 3 de potasse, 1 de craie et 1 de sel marin, on fait une poudre propre à argenter le cuivre et le laiton.

Sa composition est exprimée par la formule



§ 938. Le *bromure d'argent* est entièrement analogue au chlorure: il est un peu moins soluble dans l'ammoniaque que ce dernier.

Sa composition est exprimée par la formule



§ 939. L'*iodure d'argent* est analogue au précédent; il est insoluble dans l'eau et exige 2500 parties d'ammoniaque pour se dissoudre.

Sa composition est représentée par la formule

$$\text{AgI. Éq.} = 235 \text{ ou } 2937,5.$$

§ 940. Le *fluorure d'argent*, contrairement aux produits précédents, se dissout presque en toutes proportions dans l'eau; il est déliquescent.

§ 941. Lorsqu'on calcine en vases clos des sels d'argent formés par des acides organiques, on obtient un résidu qu'on peut considérer comme un composé de carbone et d'argent.

SELS D'ARGENT.

§ 942. L'*oxyde d'argent* se comporte, ainsi que nous l'avons dit § 872, à la manière des alcalis. La dissolution des sels d'argent cristallisés est neutre au papier de tournesol. Ces sels sont incolores lorsque l'acide qui entre dans leur composition est lui-même dépourvu de couleur.

La plupart peuvent s'obtenir directement en faisant agir l'acide concentré sur le métal. Ceux qui sont insolubles se préparent par la méthode des doubles décompositions.

AZOTATE D'ARGENT. Éq. = 170 ou 2125,0.

§ 943. L'*azotate d'argent* cristallise en lames rhomboïdales minces, transparentes. Ce sel est complètement anhydre. Il se dissout dans son poids d'eau froide et dans une moindre proportion d'eau bouillante. Il fond très-facilement et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Coulé dans une lingotière sous la forme de petits cylindres, il constitue la pierre infernale; les chirurgiens l'emploient sous cette forme en l'enchantant dans une sorte de portecrayon pour brûler les chairs baveuses; la couleur noire que présentent ces petites baguettes à leur surface tient à ce qu'il s'est produit une réduction d'argent par les parois du moule.

On l'administre quelquefois à l'intérieur dans certains cas d'épilepsie, mais alors en proportions très-faibles. Les malades qui ont

été soumis à ce régime sont reconnaissables en ce que leur peau conserve une teinte blenâtre, s'ils n'ont pas eu la précaution de se soustraire à l'action de la lumière pendant toute la durée du traitement et jusqu'à ce que le sel d'argent qui a pénétré dans tout l'organisme ait pu être entièrement évacué.

L'azotate d'argent peut s'obtenir en dissolvant de l'argent pur dans un excès d'acide azotique et abandonnant la liqueur à l'évaporation. On peut substituer à l'argent pur l'argent employé dans les arts, qui n'est autre chose qu'un alliage de ce métal et de cuivre. Ce métal, traité par l'acide azotique, fournit une dissolution bleue qui contient tout à la fois de l'azotate de cuivre et de l'azotate d'argent.

On évapore à sec et l'on chauffe le résidu jusqu'à fusion; à cette température, l'azotate d'argent n'éprouve aucune altération, tandis que l'azotate de cuivre se décompose. On reconnaît que la décomposition de ce sel est complète lorsque, dissolvant une petite quantité de ce produit dans l'eau, et ajoutant à la liqueur un excès d'ammoniaque, celle-ci ne se colore plus en bleu. Dès que ce terme est atteint, on laisse refroidir la matière, on la dissout dans l'eau pour la séparer de l'oxyde de cuivre, et l'on évapore jusqu'à cristallisation.

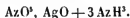
L'azotate d'argent se décompose facilement à la lumière sous l'influence des matières organiques. C'est ainsi qu'une goutte d'une dissolution de ce sel fait naître une coloration d'un brun rougeâtre à la surface de la peau. On utilise cette propriété pour marquer le linge d'une manière indélébile.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'azotate d'argent avec de l'argent très-divisé, tel qu'on l'obtient par sa précipitation, une proportion notable de ce métal se dissout. Il se forme probablement, dans cette circonstance, des composés analogues à ceux que fournit l'azotate de plomb, lorsqu'on le fait digérer à chaud avec du plomb métallique (§ 872).

La composition de l'azotate d'argent est exprimée par la formule



Ce sel se dissout dans l'ammoniaque et forme un composé cristallisé dont la composition est exprimée par la formule

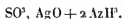


SULFATE D'ARGENT. Éq. = 156 ou 1950,0.

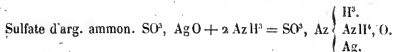
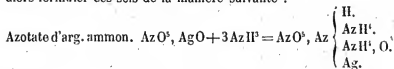
§ 944. Le *sulfate d'argent* s'obtient en faisant bouillir de l'argent métallique avec de l'acide sulfurique concentré; de l'acide sulfureux se dégage, en même temps qu'il se dépose du sulfate d'argent sous la forme d'une poudre blanche cristalline. Ce sel étant peu soluble, surtout à froid, peut s'obtenir par double décomposition, en versant de l'acide sulfurique ou du sulfate de soude dans une dissolution bouillante d'azotate d'argent; par le refroidissement de la liqueur, il se dépose de petits cristaux prismatiques. L'eau bouillante en dissout à peine $\frac{1}{100}$; il est bien moins soluble dans l'eau froide. Sa composition est exprimée par la formule



Ce sel se dissout facilement dans l'ammoniaque; la dissolution abandonne, par l'évaporation, des cristaux qui ont pour formule



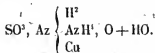
Dans le sulfate et l'azotate d'argent ammoniacal, quelques chimistes admettent l'existence des deux bases particulières qu'il faut dériver de l'oxyde d'ammonium par la substitution de l'ammonium et de l'argent à un nombre égal d'équivalents d'hydrogène. On pourrait alors formuler ces sels de la manière suivante :



La seconde de ces bases est analogue à celle que renferme le sulfate de cuivre ammoniacal, dont on représente la composition par la formule



et qu'on peut écrire de la manière suivante :



PHOTOGRAPHIE.

§ 945. Dès la fin du siècle dernier, les physiciens s'étaient préoccupés de la pensée de fixer sur diverses surfaces les images brillantes que viennent former les rayons lumineux pénétrant, par une mince ouverture, dans une chambre noire. H. Davy de son côté, Charles d'un autre, utilisant la propriété remarquable que possèdent certains sels d'argent de noircir à la lumière, avaient pu, de cette façon, produire de véritables épreuves photographiques, mais celles-ci ne présentaient aucune stabilité. Ignorant, en effet, l'action dissolvante qu'exercent certains réactifs sur les sels d'argent non altérés, action nulle d'ailleurs sur les mêmes sels décomposés par la lumière, ils ne pouvaient, une fois leur épreuve produite, séparer la partie encore altérable qui formait les blancs, de la partie déjà altérée qui formait les noirs, et bientôt, sous l'influence lumineuse, la première se colorait pour arriver au ton de la seconde.

Aujourd'hui, grâce aux efforts de nombreux expérimentateurs, et principalement à ceux de Nicéphore Niepce et de Daguerre, le problème, devant la solution duquel avaient échoué H. Davy et Charles se trouve complètement résolu. On sait produire dans la chambre noire des épreuves *fixées*, c'est-à-dire débarrassées de l'excès de matière altérable, et l'ensemble des procédés qui permettent d'atteindre ce résultat constitue une science, la *photographie*, qui chaque jour prend une extension et une importance nouvelles.

§ 946. C'est à Nicéphore Niepce que sont dus les premiers pas dans cette voie; ses essais, dont la valeur n'est connue que depuis quelques années, datent de 1814. A cette époque, l'ingénieur inventeur se préoccupait non-seulement de fixer les images de la chambre noire, mais encore de les déposer sur des plaques métalliques, de telle façon que celles-ci, creusées chimiquement, pussent ensuite servir à l'impression en taille-douce. Nicéphore Niepce ne faisait point usage de sels d'argent, il utilisait la propriété que possède le bitume de Judée de se dissoudre à l'état normal dans l'essence de lavande et d'y devenir insoluble lorsqu'il a été frappé par la lumière. Sur une feuille de métal, d'étain par exemple, il déposait une couche de bitume dissous dans l'essence, laissait évaporer

celle-ci, puis recouvrait le tout d'une gravure, d'un dessin, d'un objet quelconque enfin, offrant des oppositions de noir et de blanc. La lumière filtrant à travers les parties blanches venait *impressionner* le bitume déposé aux points correspondants, sans agir sur le reste. Plongée ensuite dans l'essence de lavande, l'épreuve se *fixait*, par la dissolution du bitume non *insolé*; en la traitant ensuite par l'acide chlorhydrique, Nicéphore Niepce dissolvait le métal aux points où le bitume ne le protégeait plus, et de cette façon obtenait une planche gravée qu'il suffisait d'encre et de tirer ensuite comme les gravures en taille-douce. On a pu voir, aux dernières expositions de photographie, des gravures obtenues en 1827 par Niepce au moyen de cette méthode, et celles-ci ne le cèdent à aucune gravure héliographique obtenue depuis.

Pendant que les travaux si remarquables de Niepce s'accomplissaient dans le plus profond secret, un autre expérimentateur, Daguerre, poursuivant le même but, tout en suivant une voie quelque peu différente, cherchait au moyen des sels d'argent à fixer les épreuves de la chambre noire, et obtenait des résultats sinon positifs, comme ceux de Niepce, du moins remarquables aussi. Rapprochés par une circonstance fortuite, Niepce et Daguerre s'associèrent scientifiquement et commercialement, unirent leurs efforts pour atteindre le but commun, et de leur association naquit le daguerréotype. C'est en 1839 que le procédé nouveau fut rendu public par Daguerre seul; Niepce était mort six ans auparavant.

§ 947. Le daguerréotype est basé sur les modifications qu'imprime la lumière aux chlorure, bromure et iodure d'argent. Ces derniers, qu'on forme sur la plaque même où doit se peindre l'image, étant décomposés par l'action lumineuse, deviennent insolubles dans leurs dissolvants habituels, et laissent sur la plaque un dépôt généralement invisible et correspondant aux parties blanches de l'objet à représenter. Si l'on expose quelques instants seulement la plaque en cet état aux vapeurs du mercure, celui-ci s'amalgame avec le dépôt, sans toucher aux sels d'argent non attaqués, qui correspondent aux parties noires, et du contraste entre le blanc de l'amalgame et le blanc de l'argent bruni naît une image qui est la représentation réelle des objets.

§ 948. A côté du daguerréotype et dès sa naissance sont venues

se placer d'autres méthodes basées sur les mêmes principes chimiques qui, présentant un emploi bien plus avantageux, ont détrôné complètement le premier procédé. Parmi eux figure en premier lieu la méthode sur papier de M. Talbot (1840), celle sur collodion de M. Legray, celle sur albumine de M. Niepce de Saint-Victor, etc. Dans ces trois méthodes et dans quelques autres qui en dérivent, on incorpore au subjectile, quel qu'il soit, papier, collodion, albumine, etc., un sel d'argent insoluble et impressionnable, généralement l'iodure. La surface ainsi préparée, *sensibilisée*, comme on dit, est exposée au foyer d'une chambre obscure munie de lentilles capables de concentrer sur un faible espace une lumière considérable. L'iodure d'argent éprouve, sous l'influence lumineuse, une modification qui ne se manifeste pas d'une manière sensible; mais vient-on à plonger la surface *impressionnée* de la sorte dans la solution d'un agent réducteur, tel que l'acide gallique, l'acide pyrogallique, le protosulfate de fer, etc., sa modification se révèle et l'image se *développe*. Seulement, comme il est aisé de le comprendre, cette image offre l'inverse de la nature, les blancs y sont noirs, les noirs y sont blancs : c'est une épreuve *négative*.

Pour utiliser l'épreuve négative, une seconde série d'opérations est nécessaire; après l'avoir *fixée* comme les épreuves de Niepce ou de Daguerre, on la serre dans un châssis contre une feuille de papier recouverte de chlorure d'argent, et on l'expose à la lumière. On prévoit ce qui doit se passer alors : une deuxième épreuve se produit inversée de la première, de la *négative*, et constitue dès lors l'épreuve *positive*, c'est-à-dire reproduit les objets mêmes de la nature.

Tels sont les principes qui régissent les procédés photographiques en général; aujourd'hui, le procédé sur plaque ou daguerréotype est peu suivi; ceux sur papier, sur collodion, sont généralement préférés; ils ont en effet sur le premier de nombreux avantages, au premier rang desquels il faut compter la facilité d'obtenir un nombre illimité d'épreuves positives avec une seule négative.

Quelques mots nous suffiront pour indiquer la marche des opérations qui comportent ces divers procédés.

§ 949. 1°. *Daguerréotype ou procédé sur plaque*. — Après avoir pris une feuille de plaqué d'argent, l'avoir bien nettoyée et

polie, on l'expose dans une boîte spéciale aux vapeurs du brome et de l'iode. L'exposition doit avoir lieu pendant un temps très-court, et bien entendu successivement sur l'un et l'autre de ces agents. Il se forme ainsi de l'iodure et du bromure d'argent. L'iodure suffit pour produire une image; mais le bromure, sans doute, plus impressionnable à la lumière, permet d'obtenir le résultat en un temps beaucoup plus court. La plaque est alors exposée au foyer d'une lentille placée à l'entrée de la chambre noire; lorsqu'on la juge *impressionnée*, on l'en retire. Aucune image, sauf dans quelques cas assez rares, n'est visible alors; néanmoins une action s'est produite là où la lumière a frappé; l'iodure et le bromure ont été décomposés, l'iode et le brome ont été mis en liberté, et une petite quantité d'argent s'est séparée, à l'état de sous-sel suivant les uns, mais plus probablement à l'état de métal. Pour faire *apparaître* l'image, on l'expose aux vapeurs mercurielles qui forment les blancs, comme nous l'avons expliqué plus haut, puis on la *fixe* en la projetant dans une solution d'hyposulfite de soude, qui dissout l'iodure et le bromure d'argent sans toucher au reste. L'image est alors terminée; on peut lui donner une fixité plus grande en même temps qu'une coloration plus agréable, en la chauffant quelques instants au contact de certains sels d'or dissous, et principalement de l'hyposulfite d'or et de soude.

Les plaques métalliques ainsi préparées présentent un miroitage désagréable; on l'évite en les trempant, l'épreuve finie, dans une solution de bichlorure de mercure.

2°. *Procédé sur papier.* — Le papier est d'abord rendu transparent; pour cela, on l'imprègne de cire vierge fondue, en prenant grand soin que celle-ci ne soit sur la feuille ni en excès, ni en défaut; la feuille est ensuite immergée dans une solution (*) formée de 50 grammes d'iodure et 5 grammes de bromure de potassium, pour un litre d'eau, et abandonnée une heure environ, afin qu'elle soit bien pénétrée de la solution à laquelle on ajoute souvent du sucre de lait pour lui donner de la densité. Sortie de ce bain et séchée, la feuille est étalée quelques minutes sur une solution d'argent formée de 80 grammes d'azotate d'argent et 100 gram-

(*) Le nombre des formules est très-considérable, aussi bien que la nature et les proportions des substances qui les constituent est varié.

mes d'acide acétique cristallisable par litre d'eau. On la lave ensuite à plusieurs eaux pour enlever les sels d'argent solubles ; on la sèche, puis on la porte au foyer de la chambre noire. Là une action se produit, identique à celle que nous venons de signaler pour les plaques d'argent iodurées ; une partie de l'iodure d'argent est réduit, mais aucune image n'est visible. Le développement a lieu au moyen d'une solution d'acide gallique (1 gramme par litre) additionnée d'une petite quantité d'azotate d'argent et d'acide acétique ; l'épreuve est ensuite fixée dans une solution concentrée d'hyposulfite de soude.

Procédé au collodion. — Les collodions photographiques présentent des compositions très-diverses ; les proportions d'alcool, d'éther, de fulmi-coton, la température à laquelle il faut préparer celle-ci, varient dans de larges limites, et cela avec juste raison, car, suivant les circonstances, on obtient des résultats très-différents. Une fois le collodion préparé, on lui incorpore des iodures, bromures de différentes bases, principalement ceux de potassium, zinc, cadmium, etc., et le bromhydrate d'ammoniaque ; le nombre de ces sels, leur proportion, varient avec le goût, les habitudes de chaque opérateur. Dans tous les cas, sur une plaque de verre bien propre, on verse une quantité de *collodion ioduré*, un peu plus que suffisante pour recouvrir la plaque entière ; on en fait écouler l'excès par un coin, puis, après l'avoir laissé quelques secondes à l'air pour que le collodion ait le temps de bien adhérer à la glace, on l'immerge dans un bain d'azotate d'argent à 7 ou 8 pour 100. La couche devient alors opaline et jaunâtre, par suite de la formation de sels d'argent insolubles ; on l'expose tout humide et recouverte de l'excès d'azotate d'argent, puis on la développe soit par l'acide gallique ou pyrogallique, soit par le protosulfate de fer en dissolution. Le fixage a lieu soit au moyen de l'hyposulfite de soude, soit au moyen du cyanure de potassium.

Les plaques ainsi collodionnées ne conservent que peu de temps leurs propriétés photogéniques ; une fois sèches, elles ne sont plus sensibles à l'action lumineuse. En les lavant pour enlever l'excès de nitrate, puis les recouvrant d'albumine, de gélatine, de mucilages, ou de substances hygrométriques, le miel, la glycérine, etc., on est parvenu à leur conserver ces mêmes propriétés pendant un temps qui peut dépasser plusieurs mois.

Procédé à l'albumine. — Cette méthode est, en principe, tout à fait semblable à celle sur collodion : la description que nous venons de faire de la première nous dispense de décrire celle-ci. On bat en neige des blancs d'œuf dans lesquels on dissout des iodures solubles ; quand la masse est reposée, on l'étend sur une glace propre, où on la laisse sécher ; on sensibilise, on expose, on développe, comme précédemment, on fixe ensuite, par des moyens tout à fait analogues à ceux décrits pour le collodion.

Des épreuves positives. — La préparation des épreuves positives est basée sur la décomposition du chlorure d'argent par la lumière ; mais pour obtenir des épreuves satisfaisantes, la présence de ce composé ne suffit pas, et, d'après des recherches récentes (*), il est nécessaire que sur la feuille de papier où l'image doit se former, le chlorure d'argent soit accompagné d'une matière organique, telle que l'albumine, la gélatine, l'amidon, et d'un excès d'azotate d'argent. Pour remplir ces conditions, on prend du papier fortement encollé, quelquefois même revêtu d'un encollage additionnel, et on le plonge dans une solution de chlorure de sodium ; on peut également incorporer le sel marin à l'encollage additionnel avant d'en revêtir la feuille. Lorsque, par l'une ou l'autre de ces méthodes, la feuille est bien imprégnée de chlorure alcalin, on la laisse sécher, puis on la pose sur une solution d'azotate d'argent à 15 pour 100. Après dessiccation, on la serre dans un châssis contre l'épreuve négative, et on l'expose à la lumière. Quand l'image paraît complète, on la fixe soit au moyen de l'ammoniaque, soit au moyen de l'hyposulfite de soude. Mais au contact de ces fixateurs elle revêt des colorations rouges désagréables ; pour les remplacer, on plonge l'épreuve fixée dans des solutions d'or de nature variable, mais renfermant toujours 1 gramme d'or par litre d'eau. Là une décomposition chimique s'opère ; sur le composé d'argent formant l'image rouge se dépose un composé d'or dont la coloration, suivant l'épaisseur, peut varier du pourpre au noir et au bleu ; c'est à cette dernière réaction, qu'on désigne sous le nom de *virage*, que sont dues les colorations diverses dont sont revêtues les épreuves photographiques.

(*) DAVANNE et GIRARD, Étude générale des épreuves positives (*Bulletin de la Société française de Photographie*, tomes III, IV et V).

EXTRACTION DE L'ARGENT.

§ 950. L'argent se rencontre le plus communément dans la nature à l'état de sulfure, tantôt libre, tantôt combiné ou mélangé avec des sulfures de cuivre, de plomb, de fer, d'arsenic, d'antimoine, etc., le tout disséminé dans des roches quartzesuses. On peut employer, pour le traitement des minerais d'argent, deux méthodes distinctes, savoir : la méthode par coupellation et la méthode par chloruration.

La première s'applique aux galènes; nous l'avons indiquée, d'une manière sommaire, en traitant de l'extraction du plomb, § 880; nous n'y reviendrons pas.

La méthode de chloruration a pour but de transformer le sulfure d'argent des minerais en chlorure; on décompose ensuite ce chlorure, soit par le mercure, qui, séparant les deux éléments de la combinaison, forme avec le chlore un chlorure, et avec l'argent un amalgame d'où l'on retire ce métal par la distillation, soit à l'aide du fer, qui s'empare du chlore et précipite l'argent. En agitant la masse avec du mercure, l'argent se dissout tout entier et peut, comme précédemment, en être séparé par la distillation.

La première méthode, qu'on pratique en Amérique, s'exécute toujours à froid, et la chloruration et l'amalgamation marchent simultanément. Dans la seconde méthode, désignée sous le nom de *méthode saxonne*, et qui est pratiquée à Freyberg, on fait intervenir la chaleur; en outre, la chloruration et l'amalgamation constituent deux opérations séparées.

§ 951. Pour extraire l'argent par la méthode américaine, on commence par réduire les minerais en poudre fine, et l'on en forme des tas de 500 à 600 quintaux, qu'on dispose sur une aire dallée en pierres. La matière, humectée d'eau, est additionnée de quelques centièmes de sel marin, puis on la fait piétiner par des chevaux, afin de la rendre homogène. Au bout de quelques jours, on y ajoute environ 1 centième d'une pyrite cuivreuse grillée, à laquelle on donne le nom de *magistral*, et qui n'agit ici bien évidemment que par le sulfate de cuivre qu'elle renferme; on fait piétiner de nouveau la masse, puis on ajoute une première portion de mercure.

L'amalgameur se guide sur l'aspect que prend ce métal, pour

juger de la marche de l'amalgamation. La surface de cet amalgame présente-t-elle une couleur grisâtre, et le métal se réunit-il facilement, l'opération marche bien. Si le mercure se réunit difficilement et si sa couleur est foncée, c'est un signe évident que le mélange renferme un excès de magistral, et il est nécessaire d'ajouter une petite quantité de chaux pour en neutraliser les effets fâcheux. Si le mercure conserve au contraire toute sa limpidité, c'est une preuve que l'opération ne marche pas, et, dans ce cas, il faut ajouter du magistral. Après un laps de temps qui varie de quinze à trente jours, on ajoute une seconde, puis une troisième portion de mercure; après quoi l'on procède à l'opération du lavage, dont le but est de séparer l'amalgame des matières boueuses qui l'accompagnent. On filtre ensuite l'amalgame liquide à travers de grosses toiles, puis on soumet à la distillation l'amalgame solide qui reste pour résidu. Dans ce mode d'extraction, on perd environ 130 kilogrammes de mercure pour 100 kilogrammes d'argent recueilli.

§ 952. La théorie de ce procédé peut s'établir de la manière suivante : Le chlorure de sodium et le sulfate de cuivre se décomposent réciproquement, et donnent naissance à du sulfate de soude et à du protochlorure de cuivre; celui-ci cède la moitié de son chlore à l'argent, qui peut exister libre dans le minerai passant de cette façon à l'état de sous-chlorure. Par sa réaction sur le sulfure d'argent, il donne naissance à du sulfure de cuivre et à une nouvelle proportion de chlorure d'argent : le sel marin facilite par sa présence ces diverses réactions. En effet, en dissolvant le chlorure d'argent, il le rend plus facilement décomposable par le mercure; en dissolvant le sous-chlorure de cuivre, il en exalte les propriétés réductrices.

Le protochlorure de cuivre fait donc passer l'argent libre à l'état de chlorure, en abandonnant la moitié de son chlore; ramené à l'état de sous-chlorure, il réagit sur le chlorure d'argent et met le métal en liberté; quant au mercure, il s'amalgame directement avec l'argent qu'il trouve libre, et indirectement avec celui qui se trouve à l'état de chlorure, et dont il opère graduellement la décomposition.

Tel est le procédé qui fut, pour la première fois, mis en œuvre en 1557, par Bartholomé de Medina, et qu'on suit encore aujourd'hui.

d'hui, malgré toutes les défauts qu'il présente. Plusieurs tentatives ont été faites, soit pour le modifier dans quelques-unes de ses parties, soit pour le changer d'une manière radicale; aucune d'elles n'a jusqu'à présent été couronnée de succès. Ce qui distingue ce procédé, c'est de n'exiger l'intervention d'aucun combustible, mais il offre le grand inconvénient de consommer en pure perte de grandes quantités de mercure.

§ 953. Dans la méthode saxonne, comme dans la méthode américaine, on se propose de transformer l'argent des minerais en chlorure; pour y parvenir, on grille les minerais réduits en poudre avec 10 pour 100 de leur poids de sel marin, en y ajoutant une certaine quantité de pyrite de fer, dans le cas où celle-ci viendrait à manquer. Par l'action simultanée de la chaleur et de l'air, les sulfures se changent d'abord en sulfates, puis se décomposent plus tard en donnant des acides sulfureux et sulfurique; ce dernier réagit sur le chlorure de sodium et met en liberté de l'acide chlorhydrique, qui transforme les métaux en chlorures. La matière grillée, puis pulvérisée finement, est introduite dans des tonnes en bois consolidées par des cercles et des traverses de fer; ces tonnes, dans lesquelles on introduit un poids d'eau qui est sensiblement le tiers du poids du minerai grillé, puis une quantité de tôle découpée qui représente le dixième du poids de ce minerai, sont mises en mouvement à l'aide d'un mécanisme convenable. On commence par les faire tourner doucement pendant deux heures, après quoi l'on examine la consistance de la matière boueuse qu'elles renferment. Si la pâte est trop compacte, on y rajoute de l'eau; si elle est trop liquide, on y introduit une quantité convenable de minerai grillé. Cette seconde période de l'opération a pour but de ramener le sesquichlorure de fer à l'état de protochlorure qui, se faisant plus tard aux dépens du mercure, occasionnerait une perte sans aucun profit. On verse alors dans chaque tonne un poids de mercure égal à la moitié de celui du minerai, et l'on remet l'appareil en mouvement. Au bout de vingt heures environ, on arrête les tonnes, on les remplit entièrement d'eau, puis on les fait tourner encore en diminuant leur vitesse. L'amalgame se sépare alors facilement des boues, qui sont devenues plus fluides. On fait écouler cet amalgame en enlevant une bonde, on le lave, puis on le verse dans des trousse filtrantes en toile.

Il s'écoule ainsi du mercure liquide, tandis qu'il reste un amalgame pâteux renfermant environ 5 parties de mercure pour 1 partie d'argent. Cet amalgame est ensuite chauffé convenablement, pour déterminer la volatilisation du mercure.

Le fer joue un rôle considérable dans le procédé saxon; il facilite l'amalgamation, en réduisant le chlorure d'argent; sans l'intervention de ce métal, le mercure serait, comme dans la méthode américaine, l'agent réducteur, et de là résulterait tout à la fois perte de temps et de mercure. Le rendement en argent est plus considérable; néanmoins cette méthode ne saurait être appliquée dans les exploitations du nouveau monde, en raison de la rareté du combustible.

§ 934. Depuis quelques années, et dans quelques localités seulement, on traite des minerais d'argent par voie humide et sans l'intervention du mercure; mais ces procédés sont établis sur une trop petite échelle, et présentent trop peu d'importance pour que nous entrions dans quelques détails à leur égard.

ALLIAGES D'ARGENT.

§ 935. L'argent est rarement employé seul; en effet, en raison de sa mollesse, les monnaies ou médailles et les ustensiles fabriqués avec ce métal pur se déformeraient et s'useraient d'une manière trop rapide par le frottement.

En s'unissant à quelques métaux, il forme des alliages dont les arts tirent un très-bon parti.

Le chrome, le fer et le cobalt forment, avec l'argent, une masse homogène pendant la fusion, mais les deux métaux se désunissent pendant la solidification, et forment deux couches superposées dans l'ordre des densités.

Les alliages de platine et d'argent sont moins blancs et moins ductiles que l'argent; l'acide azotique ne dissout que des traces de platine si ce n'est en présence de l'or.

Lorsqu'on introduit dans un verre à pied du mercure, sur lequel on verse une dissolution étendue d'azotate d'argent, l'argent se sépare graduellement en s'unissant au mercure, avec lequel il forme un amalgame régulièrement cristallisé, que les anciens chimistes désignaient sous le nom d'*arbre de Diane*.

De tous les métaux, c'est avec le cuivre qu'il forme les alliages les plus importants. Ces alliages servent à former les monnaies et les différents ouvrages d'orfèvrerie. L'addition du cuivre à l'argent a pour but de rendre ce métal tout à la fois plus dur et moins altérable.

Les alliages le plus communément usités en France présentent des compositions que nous allons résumer dans le tableau suivant :

	Argent.	Cuivre.	Tolérance.
Monnaies.....	900	100	$\frac{2}{1000}$
Médailles.....	950	50	$\frac{3}{1000}$
Vaisselle et argenterie...	950	50	$\frac{3}{1000}$
Bijouterie.....	800	200	$\frac{3}{1000}$

M. Levot, dans un travail fort important sur les alliages d'argent et de cuivre, a démontré qu'aucun de ceux qu'on utilise dans les arts ne possède une composition homogène. Il s'est assuré que de tous les composés qu'on peut former avec ces deux métaux, il n'en est qu'un seul qui présente une homogénéité complète : c'est celui qui correspond à la formule



et qui renferme sur 1000 parties 718,9 d'argent fin.

§ 956. L'argent ayant une valeur vénale assez considérable, on conçoit toute l'importance qu'on dut attacher à la recherche de procédés qui permissent de déterminer, avec une très-grande approximation, la teneur en argent d'un alliage formé par ce métal.

L'analyse des alliages d'argent et de cuivre peut s'effectuer à l'aide de deux méthodes : la première s'exécute par voie sèche, et porte le nom de *coupellation* ; la seconde est basée sur la précipitation de l'argent de ses dissolutions, et porte le nom de *voie humide*.

L'analyse par coupellation repose sur la propriété que possède l'argent de ne pas s'oxyder à l'air à la température de sa fusion et de ne pas donner de vapeurs sensibles à cette température, tandis que dans ces circonstances le cuivre s'oxyde d'une manière complète. Mais pour obtenir la séparation totale de ce métal à l'état d'oxyde, il est nécessaire d'y ajouter du plomb, qui,

sous l'influence simultanée de la chaleur et de l'air, se transforme en litharge, substance douée de la propriété de dissoudre l'oxyde de cuivre. L'opération se fait dans une petite capsule en phosphate de chaux (*fig. 212*) à laquelle on donne le nom de *coupelle*. L'oxyde de plomb jouit de la propriété de s'imbibier dans la coupelle, entraînant avec lui l'oxyde de cuivre formé, tandis que l'argent reste à l'état métallique dans cette coupelle sous forme de bouton.

Fig. 212.



La quantité de plomb qu'il est nécessaire d'ajouter à l'alliage doit être d'autant plus grande, que sa teneur en cuivre est plus considérable. Il faut, en effet, que la litharge, après avoir dissous l'oxyde de cuivre qui se forme en même temps que lui, présente assez de fluidité pour s'infiltrer dans la coupelle, sans quoi la litharge recouvrirait le métal : dès lors, l'oxydation s'arrêterait et l'essai serait manqué; on dit dans ce cas qu'il est *noyé*.

L'essai par coupellation se fait ordinairement sur 1 gramme d'alliage. L'expérience a démontré qu'il fallait ajouter à ce poids, suivant le titre, les quantités de plomb suivantes :

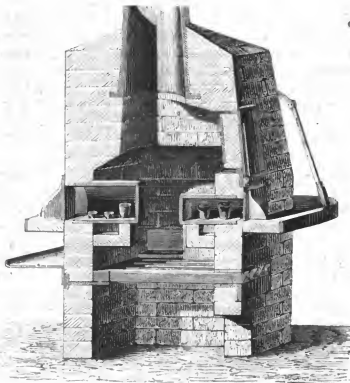
Titre de l'alliage.	Poids nécessaire à l'affinage de 1 gramme d'argent.
	gr
Argent à 1000.....	0,5
» 950.....	3,0
» 900.....	7,0
» 800.....	10,0
» 700.....	12,0
» 600.....	14,0
» 500.....	16 à 17
» 400.....	
» 300.....	
» 200.....	
» 100.....	

§ 957. On connaît d'ordinaire approximativement la teneur en argent de l'alliage dont on veut déterminer le titre exact par un essai fait au dixième, c'est-à-dire en opérant sur 0^{es},100 de l'alliage, et coupellant avec 1 gramme de plomb. On procédera donc

à l'analyse en ajoutant au gramme d'alliage à essayer le poids de plomb indiqué par la table précédente. S'agit-il, par exemple, de faire l'analyse d'une monnaie, on introduira dans la coupelle chauffée au rouge 7 grammes de plomb, puis on ajoutera le gramme d'alliage enveloppé dans un fragment de papier.

La coupellation s'exécute dans un fourneau particulier qui porte le nom de *fourneau de coupelle*, et qui n'est autre qu'un fourneau à réverbère ordinaire (*fig. 213*), dans le laboratoire duquel on in-

Fig. 213.



troduit une *moufle* (*fig. 214*) destinée à contenir les coupelles. Cette moufle est en argile et présente la forme d'un berceau demi-cylindrique. Ouverte à son extrémité antérieure, elle est fermée à son extrémité postérieure. De petites fentes longitudinales, disposées latéralement, permettent à l'air de s'introduire librement dans

son intérieur. Afin d'activer le tirage, on surmonte ordinairement d'un cylindre de tôle le réverbère du fourneau qui fait ainsi fonction de cheminée.

Fig. 214.



Le fourneau étant rempli de coko incandescent, on dispose dans la mouffle les coupelles destinées à l'essai; puis, lorsqu'elles ont acquis la température convenable, on y introduit la quantité de plomb indiquée par la table précédente. Dès que ce métal est en pleine fusion, on y dépose, à l'aide d'une pince, la gramme d'alliage enveloppé dans du papier qui, se décomposant à cette température, réduit la petite quantité d'oxyde de plomb qui pourrait exister à la surface du bain. On obtient de la sorte un alliage triple, parfaitement liquide à la température de la mouffle. Abandonné à lui-même dans cette atmosphère oxydante, l'alliage s'altère rapidement, le plomb s'oxyde et se transforme en litharge, qui dissout le protoxyde de cuivre formé simultanément et s'introduit dans la coupelle, tandis qu'on obtient l'argent sous la forme d'un bouton métallique. Pendant toute la durée de l'oxydation, la surface du bain se recouvre d'une pellicule et de petits globules d'oxyde fondu qui s'y meuvent avec une grande rapidité. Au moment où les dernières traces des métaux oxydables vont disparaître, il se manifeste à la surface du globule métallique un phénomène d'irisation, bientôt suivi d'un autre qu'on désigne sous le nom d'*éclair*; on reconnaît à ce signe que l'opération est terminée. Il faut alors rapprocher graduellement la coupelle de l'ouverture de la moufle; car, si le refroidissement s'effectuait d'une manière trop brusque, il pourrait y avoir projection d'argent; le métal *rocherait* ou végéterait, comme on dit, et l'essai serait manqué. Il est facile de reconnaître à l'inspection du bouton

Fig. 215



si ce phénomène s'est produit, car, dans ce cas, celui-ci présente à sa surface des aspérités qui simulent une sorte de végétation. Dès que les coupelles sont sorties de la mouffle, l'essayeur les introduit par ordre dans un casier (fig. 215).

Un essai, pour être considéré comme bon, doit présenter les

caractères suivants : il faut que le bouton adhère peu à la coupelle, et que la surface qui la touche soit mate, mais unie, tandis que la surface supérieure doit être lisse et brillante.

La température du fourneau d'une autre part exerce une grande influence sur la coupellation; mais bien qu'on ait opéré dans les meilleures conditions, les boutons d'essai ne représentent jamais le titre exact des alliages d'argent et de cuivre : ils donnent constamment un titre inférieur de 1 à 5 millièmes, suivant la température et aussi suivant les divers titres. C'est cette imperfection du procédé d'essai de la coupellation qui a motivé l'emploi d'une table de compensation, représentant, en millièmes, une partie seulement de la perte d'argent éprouvée, puisque les coupelles contiennent environ le double de la perte obtenue. En effet, les boutons d'essai ne peuvent jamais être parfaitement affinés, et retiennent toujours une quantité de cuivre et de plomb qui représente la moitié de la perte réelle obtenue pendant la coupellation.

C'est pour obvier à cet inconvénient qu'en 1828 Gay-Lussac eut l'heureuse idée de substituer au procédé de coupellation la méthode par voie humide, qui permet d'apprécier avec certitude, à un demi-millième près, la quantité d'argent contenue dans un alliage.

§ 988. Cette méthode, simple et rigoureuse, est fondée tout à la fois sur l'insolubilité du chlorure d'argent, sur la solubilité du chlorure de cuivre et l'emploi des liqueurs titrées.

Dissout-on de l'argent pur dans de l'acide azotique et verse-t-on dans cette liqueur un léger excès d'une dissolution de chlorure de sodium, on précipite la totalité de l'argent. Remplace-t-on l'argent pur par un alliage de ce métal et de cuivre, le même phénomène se produit; l'argent est totalement précipité, pourvu que le chlorure de sodium soit employé en proportion suffisante; quant au cuivre, il reste tout entier dans la liqueur.

Or, l'expérience directe, aussi bien que les calculs d'équivalents, démontrent que pour précipiter 1 gramme d'argent pur il faut employer 0^{gr},541 de chlorure de sodium également pur. Si donc on dissout 1 gramme d'alliage monétaire dans un excès d'acide azotique, et qu'on ajoute à la liqueur cette même quantité de chlorure de sodium, il restera dans la liqueur 0^{gr},0541 de cette substance qui n'auront point servi, si réellement le titre est de $\frac{999}{1000}$.

Pour que le poids 0^{gr},541 de sel marin puisse servir en entier, il faudra donc prendre un poids d'alliage tel, qu'en le supposant à un titre déterminé, il puisse renfermer 1 gramme d'argent pur.

Considérons le cas de l'alliage monétaire : on sait que le titre fixé par la loi est de $\frac{900}{1000}$ avec une tolérance de $\frac{2}{1000}$ au-dessus et au-dessous ; il suit de là que l'alliage pour être accepté ne doit pas être au-dessous de $\frac{898}{1000}$. Supposons pour un moment que le titre soit de $\frac{897}{1000}$ seulement ; dans cette hypothèse, le calcul nous apprend qu'il faut prendre un poids de cet alliage représenté par

$$\frac{1000}{897} = 1^{\text{gr}}, 1148$$

pour qu'il renferme exactement 1 gramme d'argent fin. Si donc nous dissolvons ce poids d'alliage dans 5 à 6 grammes d'acide azotique et que nous ajoutions à la liqueur une dissolution de chlorure de sodium contenant 0^{gr},541 de cette substance, il ne devra rester dans la liqueur trace ni d'argent ni de chlorure de sodium ; ces deux corps se trouvant en proportions telles, que la décomposition soit complète.

§ 939. Afin de pouvoir apprécier ce titre avec toute la rigueur possible, on prépare dans les hôtels des monnaies deux dissolutions salées, savoir :

- 1°. Une dissolution normale renfermant 0^{gr},541 de chlorure de sodium sous un volume de 1 décilitre ;
- 2°. Une dissolution décime renfermant la même proportion de chlorure de sodium sous un volume de 1 litre.

Il suit de là que 1 centimètre cube de cette dernière dissolution précipite rigoureusement 1 milligramme d'argent.

Fig 216



On prépare, en outre, une dissolution normale d'argent renfermant par litre 1 gramme d'argent pur dissous dans un excès d'acide azotique. S'agit-il de faire l'analyse d'une monnaie, on en pèsera 1^{gr}, 1148, qu'on introduira dans un flacon de $\frac{1}{4}$ de litre environ (fig. 216) avec 5 à 6 grammes d'acide azotique, puis on chauffera ce mélange au bain-marie

pour en effectuer la dissolution. Lorsque cette dernière est complète, on insuffle de l'air dans le flacon, afin d'expulser les vapeurs nitreuses; puis, à l'aide d'une pipette disposée d'une manière fixe, on y laisse tomber 1 décilitre de la liqueur normale, après quoi l'on agite violemment afin de rassembler le chlorure d'argent et d'obtenir une liqueur claire. Si le titre est supérieur à celui que nous avons supposé, la liqueur renfermera nécessairement de l'argent, dont on pourra déterminer la proportion en opérant avec la liqueur décime. Pour effectuer cette détermination, on verse dans

Fig. 217



le liquide éclairci par le repos 1 centimètre cubé de cette liqueur (fig. 217). S'il se produit un trouble, on agite pour éclaircir, puis on ajoute un nouveau centimètre cube, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que l'addition d'un nouveau centimètre cube ne fasse plus apparaître le moindre nuage. Supposons que le quatrième centimètre cube ayant légèrement louché la liqueur, le cinquième n'ait rien produit, il est évident qu'à moins d'une circonstance fortuite le précédent n'a dû

produire qu'un effet partiel : on admettra dès lors qu'il a servi pour moitié.

L'hypothèse qui nous a servi de point de départ n'était donc pas exacte; dans le poids de 1^{gr},1148 d'alliage que nous avons dissous au moyen de l'acide azotique, il n'entrait pas seulement 1 gramme d'argent, comme nous l'avions supposé, mais bien 1^{gr},0035; nous déduirons par suite le titre de l'alliage au moyen de la proportion suivante :

$$1,1148 : 1,0035 :: 1000 : x; \quad x = \frac{900,2}{1000}$$

Si le premier centimètre cube de liqueur décime ajouté n'a produit aucun trouble, il faut en conclure ou que le titre est rigoureusement de $\frac{900,2}{1000}$, ou qu'il est inférieur, et dès lors il doit être rejeté. Si l'on avait néanmoins intérêt à déterminer le titre véritable, on devrait opérer de la manière suivante :

Il faut toujours éviter l'emploi du nitrate d'argent pour termi-

ner l'opération et déterminer le titre; en effet, avec ce réactif, les liqueurs s'éclaircissent très-difficilement, et l'on se trouve exposé presque toujours à trouver un titre inférieur.

Dans le cas donc où la liqueur éclaircie ne précipite pas par la dissolution décime le sel marin, on ne doit jamais chercher à terminer l'opération par des additions successives de la liqueur décime d'argent, centimètre cube par centimètre cube. Il faut ajouter de suite 8 à 10 centimètres cubes de cette liqueur, afin de pouvoir revenir petit à petit avec la liqueur décime de sel marin, et terminer l'essai par ce dernier réactif.

Supposons qu'il ait fallu, dans ce cas, ajouter successivement cinq divisions de la liqueur décime salée, on en conclura que la dernière n'a rien produit et que l'avant-dernière n'a servi que pour moitié, de sorte qu'en réalité dans le poids 1,1148 d'alliage soumis à l'analyse il n'y avait que 1^{re} — 0,0035 d'argent pur, soit 0^{re},9965. On déduira de là le titre comme précédemment à l'aide de la proportion

$$1^{\text{re}}, 1148 : 0^{\text{re}}, 9965 :: 1000 : x; \quad x = \frac{894,8}{1000}$$

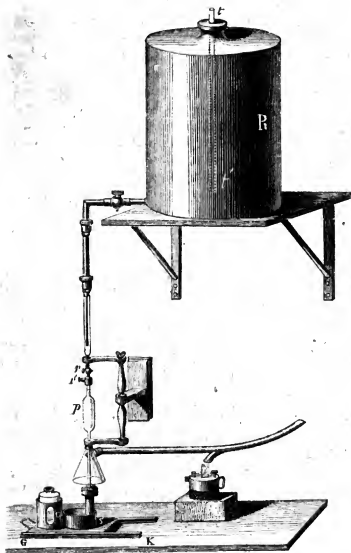
Dans le cas où les alliages d'argent et de cuivre soumis à l'essai renferment du mercure, il faut apporter à la méthode précédente une modification fort simple qu'on doit à M. Levul.

Lorsqu'on s'est assuré de l'existence du mercure, ce que l'on reconnaît à l'absence de coloration du chlorure d'argent sous l'influence de la lumière, il faut après la dissolution au bain-marie verser dans le flacon 25 centimètres cubes d'ammoniaque caustique étendue d'environ son volume d'eau; on ajoute ensuite comme à l'ordinaire au moyen de la pipette les 100 centimètres cubes de liqueur normale, on sature enfin le liquide à l'aide de l'acide acétique. On termine l'essai comme d'habitude par la liqueur décime salée. Dans ce cas le chlorure d'argent prend à la lumière sa coloration violette habituelle.

§ 960. Lorsqu'il s'agit de faire un grand nombre de ces essais, ce qui se présente dans les hôtels des monnaies, on se sert d'un réservoir d'une contenance de 100 litres, dans lequel on introduit la liqueur normale (fig. 218). Ce réservoir R, enduit intérieurement d'un vernis pour empêcher l'oxydation du métal, est muni d'un

couvercle destiné à empêcher l'évaporation qui modifierait le titre

Fig. 218



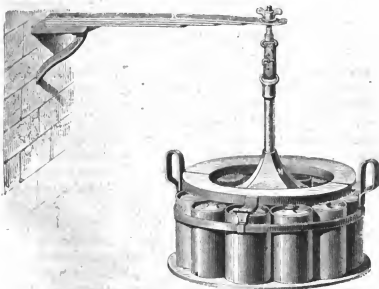
de la liqueur; un tube de Mariotte *u'* permet seul l'entrée de l'air. Ce vase, placé à la partie supérieure du laboratoire, communique, à l'aide d'un tube recourbé, avec la pipette *p* qui jauge

exactement 1 décilitre de liqueur normale. Dans la partie verticale du tube courbe, on dispose un thermomètre. La pièce métallique qui réunit ce tube à la pipette porte deux robinets *r* et *r'*, dont l'un communique avec l'air extérieur, et l'autre avec le tube qui amène la dissolution.

Le flacon contenant la dissolution azotique de l'alliage étant froid, on l'introduit dans le compartiment C du support S, puis on le fait glisser entre les coulisses GK, de manière à amener son goulot au-dessous de l'ouverture de la pipette après l'avoir lavée, puis amorcée. On vide alors la pipette entièrement. La dernière goutte y reste adhérente, mais on la néglige, parce que la pipette a été jaugée de manière que le liquide écoulé de plein jet occupe rigoureusement 1 décilitre.

Lorsqu'on a de nombreux essais à effectuer, on introduit les flacons dans un support à compartiments M (*fig. 219*) suspendu

Fig. 219



à l'extrémité d'un ressort en acier R. Le flacon étant bouché, l'essayeur saisit le support par le manche et le secoue vivement pendant quelques minutes, jusqu'à éclaircissement complet des liqueurs.

CARACTÈRES DES SELS D'ARGENT.

§ 961. Couleur nulle quand l'acide est incolore. Saveur métallique.

Leurs dissolutions donnent :

Avec la potasse et la soude, précipité brun-olivâtre d'oxyde d'argent ;

Avec l'ammoniaque, pas de précipité ;

• Avec les carbonates alcalins, précipité blanc de carbonate d'argent soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque ;

Avec l'acide sulfhydrique et les sulfhydrates, précipité noir de sulfure ;

Avec le prussiate de potasse, précipité blanc ;

Avec l'acide chlorhydrique et les chlorures, précipité blanc caillibotté de chlorure d'argent qui se colore rapidement à la lumière et se dissout intégralement dans l'ammoniaque ; l'acide bromhydrique et les bromures produisent des résultats semblables ;

Avec les iodures solubles, précipité jaune d'iodure d'argent qui ne se dissout pas dans l'ammoniaque.

Les dissolutions des sels d'argent sont précipitées par une lame de zinc, de cuivre et par le mercure.

Au chalumeau, dans la flamme intérieure, les sels d'argent mêlés avec du carbonate de soude donnent de petits grains blancs brillants et malléables, sans qu'il se dépose sur le charbon aucun enduit.



CHAPITRE QUARANTE-SEPTIÈME.

OR. — PLATINE.

Préparation et propriétés de l'or pur. — Combinaisons de l'or avec l'oxygène. — Oxydule. — Sesquioxyde. — Pourpre de Cassius. — Sulfures d'or. — Chlorures d'or. — Cyanures d'or. — Alliages d'or. — Essais des alliages d'or. — Méthode du toucheau. — Inquartation. — Procédés de dorure. — Dorure au mercure. — Dorure au trempé. — Dorure galvanique. — Affinage des métaux précieux. — Caractères des sels d'or. — Extraction et propriétés du platine. — Oxydes de platine. — Sulfures de platine. — Chlorures de platine. — Bases platinées de Reiset. — Sels de platine. — Caractères distinctifs des sels de platine.

OR. Éq. = 98,18 ou 1227,25.

§ 962. L'or, tel qu'on le trouve dans le commerce, n'est jamais pur; comme on ne saurait l'employer seul en raison de sa grande mollesse, on l'allie d'ordinaire à d'autres métaux, et principalement à l'argent et au cuivre. Sa rareté d'une part, sa belle couleur et son inaltérabilité de l'autre, le firent considérer par les alchimistes comme le roi des métaux, comme le métal le plus parfait; de là leurs tentatives multipliées pour opérer la transmutation des autres métaux en or.

On peut le retirer à l'état de pureté des monnaies et des bijoux; à cet effet, on les dissout dans l'eau régale, puis on évapore la dissolution jusqu'à siccité, pour chasser l'excès d'acide. On reprend le résidu par l'eau chargée d'acide chlorhydrique, et, après avoir filtré la dissolution, dans le but de séparer le chlorure d'argent, on la traite par un excès de sulfate de protoxyde de fer. L'or se précipite alors sous la forme d'une poudre brune; on décante le liquide surnageant, et on le remplace par de l'acide chlorhydrique qu'on laisse séjourner pendant quelque temps au contact du précipité. On le recueille enfin sur un filtre, on le lave, puis on le fait fondre

avec du nitre et du borax dans un creuset, au fond duquel il vient se rassembler en culot.

M. Levol conseille d'ajouter à la dissolution d'or un excès de chlorure d'antimoine dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'eau; l'or se précipite, au bout de quelques heures, sous forme de petites lames cohérentes qui se rassemblent rapidement. On lave le dépôt, comme précédemment, avec de l'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée, enfin on le fond avec du nitre et du borax.

§ 963. A l'état de pureté, l'or possède une couleur jaune caractéristique. C'est le plus malléable et le plus ductile des métaux. 5 centigrammes d'or peuvent s'étirer en un fil de 162 mètres de longueur; on peut le réduire en feuilles de $\frac{1}{1000}$ de millimètre d'épaisseur. Dans cet état il est transparent et laisse passer une lumière verte. Un fil d'or de 64 centimètres de long sur $\frac{1}{3}$ de millimètre de diamètre, peut supporter un poids de 8 kilogrammes sans se rompre. Sa densité est de 19,5. Il fond à la température d'environ 1100 degrés du thermomètre à air. On peut le chauffer à la température la plus élevée que produisent les meilleures forges sans qu'il émette de vapeurs sensibles; mais le fait-on traverser par la décharge d'une forte batterie électrique, ou le maintient-on entre les deux charbons qui terminent l'extrémité des conducteurs d'une pile galvanique puissante, il se volatilise au point qu'une feuille d'argent, placée à une petite distance, se trouve dorée; une feuille de papier, placée dans les mêmes circonstances, se recouvre d'une poussière d'or très-divisée qui la colore en brun. Il est susceptible de cristalliser par fusion; si on laisse refroidir lentement une grande masse d'or et qu'on décante la partie demeurée liquide après que les bords sont solidifiés, les cristaux qui se sont formés affectent la forme de pyramides courtes à quatre faces. On rencontre souvent l'or natif en cristaux très-nettement définis.

L'or précipité par voie humide possède une couleur brune qui varie cependant suivant la méthode employée pour opérer la précipitation. Comprimé fortement, il se soude à la manière du fer et du platine. Lorsqu'il a été fondu avec du borax, il est plus pâle que lorsqu'on a fait usage de nitre ou de sel marin.

L'oxygène n'exerce d'action sur l'or à aucune température. L'acide sulfhydrique ne le ternit pas. L'acide sulfurique, l'acide azo-

tique et l'acide chlorhydrique ne lui font subir aucune altération ; ces deux derniers acides réunis pour former l'eau régale le dissolvent très-facilement et donnent naissance à du sesquichlorure d'or. Si l'on ajoute à l'acide chlorhydrique une substance qui soit susceptible de lui faire abandonner du chlore, telle que le bioxyde de manganèse, le peroxyde de plomb, l'acide chromique, etc., l'or se dissout. Le chlore, le brome l'attaquent rapidement, même à froid ; l'iode n'agit sur lui que très-faiblement.

Les alcalis caustiques ne l'attaquent pas, même sous l'influence d'une température élevée, pourvu que l'oxygène n'intervienne pas ; dans ce cas, il se forme un aurate.

On emploie l'or très-divisé pour décorer le verre ou la porcelaine. On l'obtient à cet état en précipitant sa dissolution par le sulfate de protoxyde de fer.

Sous forme de feuilles très-minces, il est employé par les doreurs sur bois.

OXYDULE D'OR. Éq. = 204,36 ou 2559,50.

§ 964. L'oxydule d'or se prépare en traitant du sous-chlorure d'or par une dissolution étendue de potasse caustique ; il faut éviter l'élévation de la température. Il se forme un précipité noir-violacé que l'on sépare par la filtration. On l'obtient encore en ajoutant à de l'azotate de protoxyde de mercure une dissolution de chlorure d'or que l'on a privée d'acide en l'évaporant préalablement à siccité. Si l'on ajoute à du chlorure d'or des infusions végétales ou des acides organiques additionnés de potasse caustique en excès, il se forme également un précipité d'oxydule d'or.

L'oxydule d'or à l'état d'hydrate est une poudre d'un violet foncé ; desséché, il a le même aspect que le pourpre de Cassius. A + 25 degrés, il se décompose en oxygène et en or métallique. La lumière solaire le décompose très-rapidement. Il est insoluble dans l'eau.

Les oxacides sont sans action sur lui ; l'acide chlorhydrique le décompose en or métallique et sesquichlorure. L'ammoniaque produit un précipité violet qui détone fortement par une élévation de température ou par le choc, mais moins vivement que l'or fulminant jaune. Les propriétés de ce corps sont, du reste, fort peu connues.

La composition de cet oxyde se représente par la formule



SESQUIOXYDE D'OR. Éq. = 220,36 ou 2754,50.

§ 963. Cet oxyde, que l'on désigne le plus ordinairement sous le nom d'*acide aurique*, en vertu de la propriété qu'il possède de s'unir aux bases, se prépare en faisant digérer une dissolution de sesquichlorure d'or avec un léger excès de magnésie; l'oxyde se précipite et se mêle à l'excès de cette base: en traitant le mélange par l'acide azotique, qui dissout la magnésie seule, on obtient le sesquioxyde d'or pur.

Dans ces dernières années, M. Fremy a proposé de préparer le sesquioxyde d'or par un procédé beaucoup plus simple et plus commode; il consiste à faire bouillir le chlorure d'or avec de la potasse en excès jusqu'à ce que la liqueur soit en partie décolorée, et à traiter ensuite la dissolution par un excès d'acide sulfurique. Il se produit un précipité qu'on fait dissoudre dans de l'acide azotique concentré; en ajoutant de l'eau à la dissolution azotique, le sesquioxyde d'or se précipite de nouveau; on le lave jusqu'à ce qu'il ne renferme plus trace d'acide.

Le sesquioxyde d'or hydraté présente l'aspect d'une poudre tantôt jaune, tantôt brune; chauffé à + 100 degrés, il change de couleur et devient noir; à 250 degrés, il se décompose en or métallique et en oxygène. C'est un corps assez instable, qui se décompose rapidement à la lumière solaire; il se décompose même à l'obscurité, en se recouvrant d'une pellicule d'or. Il est réduit par les acides organiques, l'alcool, etc., en or et en oxydure: on utilise souvent cette propriété pour produire cet oxyde; sa formule est

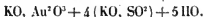


L'acide chlorhydrique le dissout en le transformant en sesquichlorure. Les oxacides ne forment pas avec lui de combinaisons définies. Il n'en est pas de même de la potasse et de la soude; le sesquioxyde d'or se combine avec ces bases, et c'est de cette propriété qu'il tire son nom d'*acide aurique*. La combinaison de l'acide aurique avec la potasse se sépare, par l'évaporation dans le vide, sous la forme de petites houppes soyeuses. Ce sel se dissout

on forte proportion dans l'eau, qu'il colore en jaune. Chauffé au rouge, il se décompose en or métallique, en dégageant de l'oxygène. En partant de l'aurate de potasse, il est très-facile d'obtenir, par double décomposition, tous les aurates métalliques qui sont insolubles. La composition de l'aurate de potasse cristallisé se représente par la formule



Quand on verse du sulfite de potasse dans de l'aurate de la même base, il se forme un précipité jaune, cristallisé en longues aiguilles. C'est un sel double auquel M. Fremy donne le nom d'*aurosulfite de potasse*; il a pour formule



Quand on verse de l'ammoniaque en excès dans du sesquichlorure d'or, il se forme un précipité jaune-brunâtre qui, lavé convenablement et séché lentement au bain-marie, détone avec violence.

Si on laisse digérer le composé précédent avec de l'ammoniaque en excès additionnée de potasse caustique, le chlore qui y existait se trouve enlevé par la potasse, et le précipité prend une teinte plus brune; après la dessiccation, il acquiert une couleur pourpre. On doit apporter les plus grandes précautions dans la préparation de cette substance; à 100 degrés, elle détone avec une force d'explosion telle, que si l'expérience a été faite sur une lame métallique, celle-ci se trouve percée; elle détone sous le choc du marteau, par le plus léger frottement, et quelquefois spontanément. C'est donc un corps qui ne doit être manié qu'avec les plus grandes précautions. M. Dumas lui assigne la formule



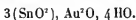
POURPRE DE CASSIUS.

§ 966. Ce produit, découvert en 1683 par *Cassius*, qui lui donna son nom, paraît être un composé d'or, d'étain et d'oxygène. Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à dissoudre 20 grammes d'or dans 100 grammes d'une eau régale faite avec 4 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique; la dissolution,

éaporée jusqu'à siccité pour chasser l'excès d'acide, est reprise par une quantité d'eau suffisante pour former un volume de 750 centimètres cubes : on place dans la liqueur quelques lames d'étain ; bientôt elle se colore en brun et ne tarde pas à laisser déposer un précipité d'un beau pourpre. Quand les liqueurs conservent une coloration brune, on y ajoute une dissolution concentrée de sel marin, qui produit alors un nouveau précipité.

En traitant à chaud de l'oxydure d'or par le stannate de potasse, on obtient également un très-beau pourpre.

Ces deux procédés donnent un produit dont la composition est constante ; elle se représente par la formule



Il est employé dans la peinture sur porcelaine et pour colorer les verres en rose, en violet ou en grenat.

COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE SOUFRE.

§ 967. L'or forme avec le soufre deux combinaisons : l'une qui correspond à l'oxydure, et l'autre au sesquioxyde.

Le sulfure d'or Au^2S s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante de sous-chlorure d'or ; il se forme un précipité brun très-foncé, qui devient presque noir par la dessiccation. Ce sulfure, chauffé au rouge, dégage des vapeurs de soufre et laisse de l'or comme résidu.

§ 968. Le sulfure Au^2S^2 se forme quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution froide de chlorure d'or. On l'obtient encore en fondant ensemble du persulfure de potassium avec de l'or en excès ; la masse, dissoute dans l'eau et traitée par un acide, laisse précipiter le sulfure. Ce précipité est de couleur jaune-brun ; chauffé à une douce chaleur, il abandonne son soufre. Il se dissout dans la potasse caustique, en abandonnant de l'or métallique.

COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE CHLORE.

§ 969. Quand on dissout de l'or dans de l'eau régale, et qu'on évapore la dissolution à une douce température, il se dépose, par le refroidissement, de longues aiguilles jaune clair, qui attirent

l'humidité de l'air. Ces cristaux constituent un chlorhydrate de *sesquichlorure d'or acide*. Si, au lieu de laisser cristalliser la dissolution, on l'évapore jusqu'à ce qu'elle se solidifie et commence à dégager du chlore, elle se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline rouge foncé de *sesquichlorure d'or*, qui attire l'humidité de l'air et se résout en un liquide de même couleur.

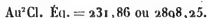
Le sesquichlorure d'or est soluble dans l'alcool et dans l'éther : l'éther possède, à l'égard de ce sel, un pouvoir dissolvant plus considérable que celui de l'eau ; si l'on verse de l'éther dans une dissolution aqueuse de chlorure d'or, et qu'on l'agite pendant très-peu de temps, l'éther s'empare, en effet, de la presque totalité du sel dissous dans l'eau. La dissolution du sesquichlorure d'or dans l'éther, connue depuis longtemps, étant employée en médecine sous le nom d'*or potable*. Cette dissolution étherée neutre sert à dorer les objets en acier ; il suffit de les tremper dans ce liquide pour qu'ils se recouvrent immédiatement d'une mince couche d'or.

Les acides organiques décomposent le chlorure d'or ; il se produit de l'or métallique. Si l'acide est saturé par un alcali, la réduction est plus prompte.

La formule du sesquichlorure d'or est



Si l'on chauffe lentement ce produit en le maintenant à la température de l'étain fondant, et le remuant continuellement jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de chlore, on obtient alors un chlorure d'or que l'on représente par la formule



Ce composé se présente sous la forme d'une masse saline, blanche, légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau. Traité par l'eau bouillante, il se décompose instantanément.

§ 970. Le sesquichlorure d'or forme, avec un grand nombre de chlorures métalliques, de véritables composés salins, des *chlorosels*, dans lesquels il joue le rôle d'acide : on les désigne sous le nom de *chloro-aurates*

COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE CYANOGENE.

§ 971. Le cyanure d'or Au^3Cy s'obtient en traitant une dissolution de cyanure double de potassium et d'or par l'acide chlorhydrique en quantité suffisante. La dissolution laisse déposer des cristaux grenus jaunes pendant l'évaporation. Il se précipite en même temps du cyanure de potassium, que l'on sépare par des lavages à l'eau; il faut avoir soin d'opérer à l'abri du contact de la lumière.

Si l'on traite par l'acide chlorhydrique étendu le cyanure d'or et d'argent, en ayant soin de ne pas décomposer le cyanure d'argent, le cyanure d'or Au^3Cy^3 se dissout dans l'eau, et en évaporant la dissolution dans le vide au-dessus d'une capsule renfermant de la chaux vive ou de la potasse caustique, on obtient un résidu jaunâtre que l'on reprend par l'alcool. Par l'évaporation de la dissolution alcoolique, le cyanure cristallise sous forme de tables.

Ces deux cyanures forment, avec les autres cyanures métalliques, des sels doubles employés dans la dorure.

ALLIAGES D'OR.

§ 972. L'or s'unit avec plusieurs métaux; nous n'examinerons ici que les alliages qu'il forme avec le cuivre et l'argent. Ces alliages, plus fusibles que l'or pur, sont employés à la fabrication des monnaies et des bijoux.

Nous allons donner, dans un tableau, la composition de ces différents alliages, en mettant en regard la tolérance accordée par la loi.

	Titre.	Tolérance.
Monnaie.....	900	2
	1000	1000
Médailles.....	916	2
	1000	1000
Bijoux.....	750	3
	1000	
	840	
	1000	
	920	
	1000	

La soudure de la bijouterie d'or se fait avec un alliage de 5 parties d'or et 1 de cuivre. Cet alliage présente une couleur qui tire sur le rouge. Ce résultat s'observe dans tous les alliages où la proportion du cuivre est un peu considérable. En ajoutant à l'or une certaine quantité d'argent, on le verdit; l'or vert des bijoutiers est, en effet, un alliage dans lequel on fait entrer une certaine quantité d'argent.

On donne aux bijoux la mise en couleur, en dissolvant le cuivre qui se trouve à la surface, à l'aide de l'opération suivante : On commence par chauffer les objets au rouge sombre ; puis, lorsqu'ils sont refroidis, on les fait séjourner pendant un certain temps dans une pâte formée d'un mélange de nitre, d'alun, de sel marin et d'eau. Le chlore, devenu libre, dissout du cuivre, de l'argent et de l'or, mais ce dernier métal en moindre quantité. On termine l'opération en polissant la surface à l'aide du brunissoir.

§ 973. La valeur vénale de l'or étant très-considérable, on comprend qu'on ait dû fixer, par une loi, le titre de ces alliages, et de plus rechercher des méthodes d'analyse d'une précision telle, qu'on pût déterminer leur teneur en or avec une très-grande approximation.

Les bijoux d'une petite dimension ne sauraient être essayés par le procédé que nous allons décrire plus bas sans être entièrement détruits, il faut donc leur appliquer une méthode particulière, au moyen de laquelle on ne leur fasse éprouver aucun dommage. A cet effet, on soumet les bijoux à des épreuves qui, tout en ne leur faisant subir aucune altération, permettent, avec une certaine habitude, de déterminer ce titre avec une approximation d'un centième. Cette méthode, qu'on désigne sous le nom d'*essai par le touchau*, consiste à frotter l'objet sur une pierre quartzeuse très-dure, colorée en bleu noirâtre, qu'on désigne sous le nom de *pierre de touche*; le bijou laisse une trace qui permet à l'essayeur de juger approximativement du titre d'après sa couleur et d'après la manière dont elle se comporte lorsqu'on la mouille avec une eau régale formée de 98 parties d'acide azotique de 1,34 de densité et de 2 parties d'acide chlorhydrique du commerce.

Afin d'apprécier exactement le titre, l'essayeur se sert d'une étoile qui porte le nom de *touchau*, aux extrémités des rayons de laquelle on a soudé des alliages de titres parfaitement déterminés.

Supposons que l'essayeur veuille reconnaître si le titre accusé par le fabricant est bien de $\frac{750}{1000}$. Il frottera le bijou sur la pierre de touche ; à gauche de ce trait il en formera un second avec l'alliage à $\frac{750}{1000}$, placé à l'une des extrémités d'un rayon du touchau ; à la droite il formera un trait avec l'alliage à $\frac{760}{1000}$, situé à l'extrémité d'un autre rayon. Il comparera ces traits, puis il promènera sur eux une petite quantité de l'eau régale précédente, retenue à l'extrémité du bouchon, terminé en pointe effilée, qui sert à fermer le flacon qui la contient, puis il examinera la couleur que prend chacuné de ces traces au contact de l'acide, et la manière dont elles sont attaquées.

Ce mode d'essai n'est susceptible que d'une très-faible approximation, et, de plus, il exige une très-grande habileté de la part de l'expérimentateur : on ne saurait donc l'employer lorsqu'il s'agit de déterminations rigoureuses.

§ 974. Pour faire l'analyse exacte d'un alliage d'or et de cuivre, on le couplelle avec du plomb, en suivant la méthode que nous avons décrite pour l'analyse des monnaies d'argent par voie sèche. Lors même que l'alliage ne renfermerait que de l'or et du cuivre, on ne saurait considérer le bouton d'essai provenant de la coupellation comme représentant la proportion exacte de l'or contenu dans l'alliage, car dans ce cas il retient toujours une quantité très-appreciable de cuivre et de plomb ; renferme-t-il de l'argent, ce métal reste tout entier dans le bouton, et l'on obtient comme précédemment des résultats entachés d'erreur. De plus, alors même que l'alliage ne contient pas d'argent, cette méthode fournit des résultats inexacts, en ce qu'un peu d'or peut s'imbiber dans la coupelle, tandis qu'une certaine quantité de cuivre et de plomb peut rester dans le bouton.

Pour obvier à cet inconvénient, on ajoute à l'alliage une certaine quantité d'argent, puis on le passe à la coupelle ; on obtient finalement alors un bouton formé d'or et d'argent, qu'on traite par un excès d'acide azotique, pour enlever ce dernier métal. Mais ici se présente une difficulté sérieuse : si la quantité d'argent qui entre dans le bouton est trop faible, l'acide azotique ne l'attaque qu'imparfaitement, et même, par une ébullition prolongée, on ne parvient pas à dissoudre la totalité de ce métal ; si l'argent est en quantité trop forte, l'alliage est complètement attaqué, l'argent est

entièrement dissous, mais l'or se dépose à l'état pulvérulent, et dès lors il est à craindre qu'on n'en perde dans le dosage.

De nombreux tâtonnements ayant appris qu'un alliage formé de 3 parties d'argent et 1 partie d'or, traité par un excès d'acide azotique, abandonnait à ce réactif la totalité de l'argent qu'il renferme, tout en conservant son aspect primitif sans qu'il se sépare la moindre trace d'or sous forme de poussière, on procède de la manière suivante dans les hôtels des monnaies pour faire ces essais.

Supposons qu'on ait à faire l'analyse d'un alliage d'or quelconque; on commencera par déterminer son titre approximatif, au moyen du touchau, puis on lui ajoutera une quantité d'argent triple de celle de l'or qui y est contenu, et enfin une proportion de plomb indiquée par les tables. Cette opération porte le nom d'*inquartation*.

La proportion de plomb qu'il faut ajouter à l'alliage varie, en effet, avec son titre. Ces proportions sont indiquées dans le tableau suivant :

Titres de l'or allié au cuivre.		Quantités de plomb nécessaires pour enlever complètement le cuivre par coupellation.	
1000 millièmes		1	partie.
900	»	10	»
800	»	16	»
700	»	22	»
600	»	24	»
500	»	26	»
400	»	34	»
300	»		
200	»		
100	»		

§ 975. Considérons une monnaie d'or dont le titre est de $\frac{900}{1000}$. On pèsera 0^{gr},500 d'alliage contenant, d'après le titre légal, 0^{gr},450 d'or fin; il faudra donc, pour opérer l'inquartation, ajouter 1^{gr},350 d'argent, qu'on place avec le $\frac{1}{2}$ gramme de monnaie dans un cornet de papier, et l'on emploie 5 grammes de plomb.

On commence par introduire le plomb dans une petite coupelle disposée dans la moufle du fourneau, dont la température a préalablement été portée au rouge; puis, lorsque le métal est en pleine

fusion, on y introduit le petit cornet de papier renfermant le mélange d'argent et d'alliage. La coupellation s'effectue comme à l'ordinaire; elle exige même moins de précaution que pour les monnaies d'argent, car, dans ce cas, on n'a pas à craindre le rochage; il est nécessaire, néanmoins, de retirer les coupelles après le phénomène de l'éclair, pour éviter des pertes par volatilisation. Quand le bouton est refroidi, on le retire de la coupelle, on brosse la partie qui se trouvait en contact avec le fond, puis on l'aplatit sur un tas d'acier, de manière à lui donner la forme d'un petit disque. On recuit ce dernier dans la moufle, après quoi on l'amène à l'état de feuille mince, à l'aide de deux ou trois laminages successifs; on recuit ces lames, qu'on roule enfin pour leur donner la forme de cornets.

Ces cornets, ainsi disposés, sont introduits dans un petit matras d'essayeur (*fig. 220*) renfermant 30 grammes d'acide azotique à

Fig. 220.



Fig. 221.



22 degrés Baumé, que l'on fait bouillir pendant dix minutes. Au

bout de ce temps, on décante l'acide, qu'on remplace par une proportion un peu moindre d'acide azotique à 32, et l'on fait bouillir le cornet avec cet acide à deux reprises différentes pendant une durée de dix minutes chaque fois, après quoi on décante l'acide en saisissant le matras avec une pince en bois (*fig. 221*), on lave enfin à plusieurs reprises, avec de l'eau distillée, le petit cornet d'or, qui a conservé la forme de l'alliage. On termine l'opération en remplissant alors le matras d'eau, le renversant dans un petit creuset de terre, et, après avoir enlevé la presque totalité du liquide par décantation, on le porte dans la moufle afin de lui donner une cohésion suffisante pour qu'on puisse le manier sans craindre de le briser. L'or ainsi calciné est pesé exactement, ce qui permet d'obtenir le titre de l'alliage à un demi-millième près.

Comme dans les hôtels des monnaies on fait un grand nombre de ces essais à la fois, on a trouvé beaucoup plus commode de remplacer le charbon, qui chauffe d'une manière inégale, par la flamme du gaz. RR' est une rampe à laquelle sont adaptés un grand nombre de becs (*fig. 222, 223, 224, Pl. VIII*); elle communique, à l'aide d'un conduit C, avec un gazomètre; une clef métallique (*fig. 225*) permet d'ouvrir ou de fermer les robinets. F et F' sont deux flacons renfermant, l'un de l'acide azotique à

Fig. 225.



Fig. 226.



32 degrés, l'autre l'eau distillée destinée au lavage. M, M', M'', ..., sont les matras qui contiennent les cornets. G, G', G'' sont des flacons dans lesquels viennent se rendre, à l'aide de tubes de porcelaine P, P', P'' communiquant avec des godets K, K', K'' (*fig. 226*) les liqueurs renfermant l'azotate d'argent provenant de la première attaque, l'acide azotique résultat des deux traitements suivants et les eaux de lavage.

DORURE.

§ 976. L'or, en raison de sa belle couleur et de son inaltérabilité, fut de tout temps employé pour recouvrir des métaux usuels, tels que fer, cuivre, bronze, etc. On peut, pour exécuter cette dorure, employer divers procédés; le plus ancien, connu sous le nom de *dorure au mercure*, et dont on trouve une description dans Pline, s'exécute en faisant usage d'un amalgame d'or qu'on obtient en triturant 8 parties de mercure avec 1 partie d'or en feuilles; lorsque la dissolution est complète, on comprime la masse pour faire écouler le mercure excédant; on obtient de la sorte une substance pâteuse renfermant environ 2 parties de mercure pour 1 partie d'or. Il suffit de frotter la surface des objets avec cet amalgame et de les soumettre ensuite à l'action de la chaleur, afin de volatiliser le mercure, pour produire la dorure.

Avant d'appliquer l'amalgame d'or à la surface des objets à dorer, il est important de leur faire subir des opérations préliminaires dont le but est de débarrasser la surface du métal des impuretés qui sont la conséquence du travail auquel il a été préalablement soumis, et qui s'opposeraient à ce que l'amalgame pût s'appliquer d'une manière uniforme.

A cet effet, on chauffe le métal au rouge, afin de détruire les matières organiques déposées à sa surface par les opérations antérieures qu'on lui a fait subir, mais en même temps il s'y forme une couche d'oxyde. En immergeant le métal chaud dans de l'acide sulfurique étendu, une partie de l'oxyde se détache sous forme d'écailles; l'autre se dissout dans l'acide; on donne à cette opération le nom de *dérochage*. Souvent, au sortir de ce bain, on plonge pendant quelques instants les objets à dorer dans de l'acide azotique concentré, afin d'obtenir un décapage plus parfait; cette seconde opération porte le nom de *ravivage*. L'objet ayant été lavé, puis séché, on dépose à sa surface l'amalgame à l'aide d'un *gratte-brosse*, après l'avoir préalablement plongé dans une dissolution d'azotate de mercure. Enfin, lorsqu'il a été frotté dans toutes ses parties avec le gratte-brosse, on le chauffe sur une grille en fer au moyen d'un feu de charbon. Cette opération doit se faire sous une cheminée tirant bien, afin de soustraire les ouvriers à l'action dangereuse des vapeurs mercurielles. On achève l'opération

et frottant l'objet avec une brosse trempée dans du vinaigre, et l'on polit avec le brunissoir les parties qui doivent devenir brillantes.

Ce procédé de dorure présente un grave inconvénient, en ce qu'on n'est pas maître de la quantité d'or que l'on dépose à la surface des objets à dorer; mais il offre un avantage en ce qu'il se produit un véritable alliage entre l'or et le métal qu'il recouvre : ce n'est pas une simple superposition, il y a véritablement pénétration; aussi cette dorure présente-t-elle une très-grande solidité.

Cette méthode, quoique fort simple, n'est néanmoins applicable qu'aux métaux qui sont attaqués par le mercure, et dont le point de fusion est supérieur à la température de volatilisation de ce métal. On l'emploie pour dorer l'argent, le cuivre, le laiton et le bronze : on pourrait également en faire usage pour dorer le fer, à la condition, toutefois, de recouvrir préalablement ce métal d'une couche de cuivre.

§ 977. Depuis une vingtaine d'années, on a substitué à la dorure au mercure deux procédés qui présentent, il est vrai, l'avantage de ne déposer qu'une couche excessivement mince d'or à la surface des objets, mais qui n'offrent pas, en revanche, à beaucoup près la même solidité que la dorure précédente.

Le premier procédé, qu'on désigne sous le nom de *dorure au trempé*, s'applique spécialement aux bijoux de cuivre et objets divers qui ne sont pas soumis à des frottements journaliers. A cet effet, on se sert d'un bain qu'on prépare en dissolvant 100 grammes d'or dans une eau régale formée de 250 grammes d'acide azotique à 36 degrés, de 250 grammes d'acide chlorhydrique du commerce et 250 grammes d'eau; d'une autre part, on introduit dans une marmite de fonte dorée à l'intérieur 3 kilogrammes de bicarbonate de potasse et 20 litres d'eau. Quand la dissolution de l'or dans l'eau régale est complète, on verse la liqueur dans une grande capsule, et l'on y ajoute successivement les 3 kilogrammes de bicarbonate de potasse. On remet de nouveau le liquide dans la marmite de fonte, et l'on fait bouillir pendant deux heures en remplaçant l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore.

Le bain étant ainsi préparé, on y introduit les objets qui ont été successivement dérochés, puis ravivés, après toutefois les

avoir préalablement plongés dans une dissolution d'azotate de mercure.

Quand les objets sont restés dans le bain d'or pendant environ une demi-minute, ils ont fixé toute la quantité de ce métal qu'ils sont susceptibles de prendre; un contact plus prolongé ne présenterait aucun avantage. On les retire alors, on les lave à grande eau, puis on les sèche dans de la sciure de bois chaude; on termine l'opération par la mise en couleur, opération dont le but est de donner à l'or plus de brillant et d'éclat, et qui consiste à plonger les objets dorés dans un mélange de 6 parties de nitre, 2 de sulfate de fer et 1 de sulfate de zinc, qu'on dissout dans une petite quantité d'eau bouillante.

Lorsque les objets sont restés quelque temps dans ce bain, on les retire, on les chauffe sur un feu clair, puis on les lave finalement à grande eau.

Le brillant ou le mat s'obtient suivant le décapage des métaux. Pour obtenir le mat, il faut plonger le métal déjà décapé dans une liqueur formée de parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique, auxquels on ajoute une certaine quantité de sulfate de zinc.

Ce procédé, quoique très-simple et qui convient très-bien aux objets estampés, ne saurait s'appliquer à la dorure des fontes de bronze; on ne peut également s'en servir pour les grosses pièces: il n'est applicable qu'aux petits objets qui ne sont pas soumis à l'action d'une friction continuelle, mais il a le grand avantage de n'employer qu'une très-petite quantité d'or, et convient, par suite, aux produits qu'on veut livrer à des prix très-bas.

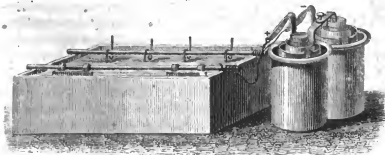
§ 978. La méthode que nous allons décrire, et qu'on désigne sous le nom de *dorure galvanique*, est celle qu'on emploie le plus fréquemment. Elle présente le grand avantage de pouvoir s'appliquer à tous les métaux; elle permet, en outre, de déposer à la surface du métal une couche d'or aussi épaisse que l'on veut, et de donner un dépôt qui adhère très-fortement.

Les bains que l'on emploie pour ces procédés de dorure doivent avoir une légère réaction alcaline; si l'on employait une liqueur acide, l'or n'adhérerait pas, ou du moins n'adhérerait que par places. Le bain dont on fait le plus généralement usage consiste en une dissolution de cyanure d'or, soit dans du cyanure de potassium, soit dans une dissolution de prussiate jaune de potasse.

L'objet qu'on veut dorer étant mis en communication avec le pôle négatif de la pile, l'or dissous dans la liqueur s'y dépose graduellement. Afin d'éviter que la liqueur ne s'appauvrisse en or, et pour que les conditions soient les mêmes à toutes les époques de l'expérience, on dispose au pôle positif une lame d'or qui se dissout à mesure que ce métal se dépose au pôle négatif : il est bien entendu qu'avant d'être plongés dans le bain à dorer, les objets doivent être soumis au dérochage comme dans la dorure au trempé ; mais ici l'opération du ravivage ne paraît pas nécessaire. La température du bain doit rester constante entre 15 et 30 degrés ; il faut éviter de chauffer trop fortement le bain, car, dans ce cas, le dépôt métallique serait trop rapide, et ne présenterait pas par suite une adhérence suffisante. La quantité d'or déposée sur l'objet est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la durée de l'immersion. Si donc on connaît, par des expériences préalables, la quantité d'or que peut laisser déposer sur une lame métallique un bain donné, par minute et par centimètre carré, on pourra fixer à l'avance le temps pendant lequel on devra laisser séjourner l'objet à dorer, pour y déposer une quantité déterminée d'or. Il faut admettre toutefois que l'intensité de la pile n'a pas varié pendant la durée de l'opération, résultat qu'il est facile de constater en faisant passer un des fils extrêmes de la pile au-dessus d'une aiguille aimantée qui doit conserver une déviation constante.

Comme on se propose de dorer un grand nombre d'objets à la fois, on introduit la liqueur employée pour la dorure dans une grande cuve en bois mastiquée à l'intérieur (*fig. 227*). La cuve

Fig. 227.



est traversée dans toute sa longueur par deux tringles métalliques

qui plongent dans le liquide; la tringle antérieure correspond avec le pôle négatif, et la tringle postérieure avec le pôle positif. Cette dernière est mise elle-même en communication avec une lame d'or qui se dissout à mesure que celui de la liqueur se dépose. Quant aux objets à dorer, ils sont suspendus à la tringle qui communique avec le pôle négatif.

La pile est formée par une série d'éléments zinc et cuivre, qui plongent dans de l'acide sulfurique affaibli. Les cylindres de zinc sont préalablement amalgamés, afin de rendre leur usure moins rapide. Un gros fil de laiton attaché à la partie supérieure des cylindres établit la communication avec le cuivre de l'élément suivant. Le cylindre libre de zinc du dernier élément communique avec la tringle qui forme le pôle positif.

AFFINAGE DES MÉTAUX PRÉCIEUX.

§ 979. L'argent provenant de l'exploitation des mines, et celui qui forme les anciens bijoux et les anciennes monnaies, renferment une certaine quantité d'or. L'affinage de l'argent a pour but de séparer ce dernier métal et d'amener le cuivre qu'on y rencontre presque toujours, à l'état de sulfate qui, sous cette forme, présente une certaine valeur commerciale. Cette opération est arrivée à un tel degré de perfection, qu'on peut affiner avec profit des alliages qui contiennent au plus un demi-millième d'or.

Pour retirer de l'argent les petites quantités d'or qui y sont contenues, on commence par fondre la matière, on la grenaille ensuite, on l'introduit enfin dans une grande chaudière avec de l'acide sulfurique concentré. Pour 50 kilogrammes de matière d'argent on emploie 150 kilogrammes d'acide sulfurique concentré, puis on fait bouillir pendant trois à quatre heures environ, mais en ayant soin de modérer l'ébullition, afin de pouvoir obtenir des liqueurs claires qui ne retiennent pas d'or en suspension. Lorsque la dissolution est terminée, c'est-à-dire lorsque l'effervescence cesse de se manifester, on décante la liqueur en s'arrêtant dès qu'on voit un trouble apparaître. L'acide et le dépôt sont versés dans une chaudière en plomb d'une contenance de 1000 litres environ, remplie à moitié d'acide sulfurique très-faible, puis on laisse reposer pendant environ deux heures, afin de permettre à l'or de

se déposer complètement. Ce vase en plomb est muni, à une certaine distance du fond, d'un robinet qui permet d'opérer la décantation de la liqueur claire, dans la chaudière qui contient les liqueurs précédentes. On introduit dans cette liqueur acide des lames de cuivre qui précipitent l'argent sous forme de petits grains cristallins. Cette précipitation de l'argent par le cuivre se fait à la température de 30 à 40 degrés en ayant soin d'agiter fréquemment. On laisse la liqueur en contact avec le cuivre jusqu'à ce qu'elle ne produise plus de trouble sensible par une dissolution de sel marin. L'opération terminée, on décante le sulfate de cuivre au moyen de siphons en plomb. On lave la chaux d'argent à l'eau bouillante ou mieux à la vapeur d'eau, puis on la comprime à la presse hydraulique qui lui donne la forme de prismes compactes. On la dessèche et on la fond enfin dans des creusets de terre sans addition d'aucun fondant.

Quant aux liqueurs renfermant le sulfate de cuivre, on les évapore dans des chaudières en plomb jusqu'à ce qu'elles marquent 40 degrés à l'aréomètre. Pendant le refroidissement, la majeure partie de ce sel se dépose sous la forme de petits cristaux. Après une seconde évaporation, les eaux mères donnent une nouvelle quantité de cristaux. Les dernières eaux qui refusent de cristalliser sont employées comme dissolution d'acide sulfurique. Les premiers cristaux de sulfate de cuivre obtenus sont redissous et soumis à une nouvelle cristallisation.

Cette méthode fort simple a permis de retirer avec avantage la petite quantité d'or contenue dans les écus de trois livres et de six livres et dans les différentes pièces de monnaies d'argent dont la fabrication est antérieure à 1830.

§ 980. L'or renferme assez fréquemment une certaine quantité d'argent qu'on ne saurait en extraire d'une manière complète par l'action des acides lorsqu'il s'y trouve en faible proportion. Pour affiner l'or, on commence par l'allier avec 3 parties d'argent, puis on verse l'alliage fondu dans l'eau pour le réduire en grenaille. On introduit alors dans une grande chaudière 3 kilogrammes d'acide sulfurique concentré pour 1 kilogramme de l'alliage in quarté, et l'on maintient la liqueur en ébullition pendant environ trois heures. Au bout de ce temps on décante, on remplace l'acide employé par de l'acide frais, on fait bouillir pendant deux nouvelles heures et l'on

décante de nouveau. L'or, qui se réunit souvent en masse compacte, est divisé mécaniquement, puis traité par un nouvel acide pendant une heure environ. Ce dépôt est lavé finalement à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage n'indiquent plus par l'addition du sel marin la présence de l'argent en dissolution. On fait enfin sécher l'or dans un vase en fonte, et on le fond avec addition de borax seulement.

Quant aux liqueurs acides renfermant le sulfate d'argent, on les traite comme précédemment par des lames de cuivre.

CARACTÈRES DES SELS D'OR.

§ 981. La dissolution concentrée de l'or dans l'eau régale possède une couleur jaune-rougeâtre qui devient d'un très-beau jaune quand on étend suffisamment la liqueur. La solution des sels d'or, même neutres, présente une réaction acide.

La potasse produit dans les dissolutions concentrées des sels d'or, surtout à chaud, un précipité rougeâtre d'oxyde d'or. A froid, la potasse ne précipite pas les dissolutions acides.

L'ammoniaque produit un précipité jaune-brun d'or fulminant.

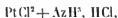
L'acide sulfhydrique et les sulfhydrates donnent un précipité noir de sulfure d'or soluble dans un excès de sulfhydrate.

Les sels d'or sont facilement réduits par le protochlorure d'étain, le sulfate de protoxyde de fer, l'acide sulfureux, l'acide arsénieux, l'acide oxalique, etc.

PLATINE. Éq. = 98,5 ou 1231,25.

§ 982. Le platine, découvert depuis longtemps en Amérique dans certains sables aurifères, ne fut importé en Europe que vers l'année 1741. Son nom lui vient du mot espagnol *platina*, qui signifie *petit argent*.

Pour obtenir le platine à l'état de pureté, on dissout dans l'eau régale le platine du commerce; la dissolution, traitée par un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, donne un précipité jaune clair très-abondant de chlorure double de platine et d'ammoniaque



qui, lavé, puis calciné graduellement jusqu'au rouge, laisse pour

résidu une masse poreuse grise qu'on appelle *éponge de platine*. Le platine obtenu de la sorte contient encore quelquefois des traces d'iridium. On l'en sépare en traitant la mousse par de l'eau régale affaiblie, qui ne dissout pas ce dernier métal. On peut encore se débarrasser des dernières traces d'iridium, lorsqu'en traitant le perchlorure de platine par le sel ammoniac, on a soin de laisser la liqueur encore acide : le chlorure double d'iridium et d'ammoniaque étant soluble dans l'acide chlorhydrique, il se trouve séparé dès la première opération.

C'est ordinairement à l'état d'éponge ou de mousse qu'on l'obtient dans le commerce. Pour lui donner une certaine cohésion et

Fig. 228.



l'obtenir avec tout son brillant métallique, on opère de la manière suivante : On prend un cylindre en laiton. *efgh* (fig. 228) qui s'adapte par le bas dans une capsule d'acier *abcd*. Un piston également en acier *P* entre à frottement dans le cylindre, et ce dernier étant rempli à moitié de mousse de platine, on introduit le piston avec lequel on frappe à petits coups à la main : on frappe ensuite avec un marteau, d'abord lentement, puis plus fort. Au bout de quelque temps, on retire le platine sous la forme d'un disque présentant l'aspect d'un métal. Ce disque étant chauffé à blanc dans un fourneau à moufle, est martelé sur un tas d'acier ; en répétant cette opération plusieurs fois, le métal devient très-mal-

léable et peut être réduit en lames très-minces.

§ 983. Sous cet état, le platine est un métal d'un blanc un peu grisâtre pouvant prendre un grand éclat ; il supporte les températures les plus élevées sans se fondre. Ce n'est qu'à la chaleur dégagée par le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène qu'il entre en fusion, ou en l'exposant dans la flamme de l'éther, au centre de laquelle on fait arriver un courant d'oxygène.

Chauffé jusqu'au rouge blanc, les particules du métal se soudent les unes aux autres, et il peut alors être forgé. Il possède une malléabilité très-grande lorsqu'il est dans un grand état de pureté ; il suffit de traces de matières étrangères pour diminuer cette propriété. Sa ténacité, quoique très-considérable, est inférieure à celle

du fer; un fil de 2 millimètres de diamètre supporte un poids de 120 kilogrammes sans se rompre. La densité du platine laminé est de 21,5. Celle du platine fondu s'élève à 22.

Le platine est inaltérable à l'air; les acides sont généralement sans action sur lui; l'eau régale le dissout complètement.

Chauffé au rouge avec de la potasse ou de la soude au contact de l'atmosphère, il est attaqué rapidement; il l'est plus vivement encore par l'azotate de potasse. Les carbonates de potasse et de soude n'exercent aucune action sur lui, ce qui permet d'employer des vases de platine pour attaquer des matières siliceuses à l'aide des carbonates alcalins. A l'état de mousse, il se combine avec le soufre, le phosphore et l'arsenic; il se combine plus difficilement à ces corps lorsqu'il a été laminé. Chauffé au milieu du charbon, sa surface est attaquée; cette altération est due à la présence de la silice qui existe dans le combustible.

§ 984. Le platine métallique peut être obtenu dans un état de division tel, qu'on ne lui retrouve aucun des caractères extérieurs que nous avons indiqués plus haut. Cette matière, qui présente l'aspect du poussier de charbon, et qui dans cet état porte le nom de *noir de platine*, possède des propriétés remarquables. On le prépare en faisant bouillir une dissolution de bichlorure de platine avec du carbonate de soude et du sucre; il se forme du chlorure de sodium, de l'acide carbonique, aux dépens du sucre, et du noir de platine que l'on recueille sur un filtre et qu'on dessèche après l'avoir lavé. On le prépare encore en dissolvant à chaud le protochlorure de platine dans de la potasse caustique en solution concentrée, versant de l'alcool par petites portions à la fois et en ayant soin d'agiter; il se dégager de l'acide carbonique, et le noir de platine se précipite. On le lave avec de l'alcool, puis avec de l'acide chlorhydrique, et finalement avec de l'eau; on le dessèche enfin entre des doubles de papier joseph.

Le noir de platine ressemble à du noir de fumée. Soumis à une température voisine du rouge naissant, il n'éprouve aucun changement; à une température un peu plus élevée, il reprend l'état métallique. Il se dissout entièrement dans l'eau régale sans donner de résidu.

Le noir de platine possède la propriété d'absorber les gaz dans différentes proportions. 1 volume de noir de platine peut absorber

jusqu'à 250 volumes de gaz oxygène ; dans cet état, si l'on projette dessus quelques gouttes d'alcool anhydre, il s'enflamme et la matière devient incandescente. Si l'on place une capsule contenant du noir de platine sous une cloche remplie d'air et dont les parois sont mouillées d'alcool, les vapeurs alcooliques ne s'oxydant plus qu'avec lenteur sont transformées en acide acétique. Nous reviendrons sur cette expérience à l'époque où nous nous occuperons de l'histoire de l'alcool.

§ 985. Les propriétés que nous venons de constater dans le noir de platine, se rencontrent à un degré moindre dans la mousse de platine qui n'a pas subi une calcination trop forte. Si l'on fait tomber de la mousse de platine dans un flacon contenant un mélange d'oxygène et d'hydrogène, la combinaison s'opère immédiatement. Si l'on expose un fragment de mousse de platine dans un jet de gaz hydrogène, ce dernier s'enflamme ; cette propriété a été utilisée pour la construction de briquets à hydrogène.

Si l'on fait passer un courant de gaz oxygène et de gaz acide sulfureux sur de la mousse de platine placée dans un tube de verre chauffé à la température de 150 à 200 degrés, ces deux gaz s'unissent pour former de l'acide sulfurique. Le deutoxyde d'azote et l'ammoniaque se transforment en acide azotique, lorsqu'ils sont placés dans les mêmes conditions que ci-dessus.

La mousse de platine, de même que le noir, perdent ces propriétés au bout de peu de temps : il suffit de les chauffer légèrement ou de les traiter par l'acide azotique, et les chauffer ensuite pour les leur faire reprendre.

Le platine laminé possède les mêmes propriétés que le platine en mousse, mais à un degré beaucoup moindre, et pour cela on est obligé de faire intervenir la chaleur ; si l'on place au-dessus

Fig. 229.



d'une lampe à alcool (fig. 229) une spirale de platine que l'on porte au rouge en allumant la mèche de la lampe et qu'on la souffle aussitôt que cette température est atteinte, en ayant soin toutefois de ne pas souffler sur cette dernière, de crainte de la refroidir, elle continue à rester incandescente aux dépens des vapeurs d'alcool qui se dégagent de la mèche encore chaude. L'expérience réussit mieux si l'on ajoute à

l'alcool une petite quantité d'éther; elle est connue sous le nom de *lampe sans flamme de Davy*.

On peut encore, à l'aide de l'expérience suivante, mettre en évidence cette curieuse propriété. On verse de l'éther au fond d'un verre à pied (*fig. 230*), puis on y plonge une spirale de platine rougie et fixée à une carte recouvrant imparfaitement le verre; le fil reste incandescent tant qu'il se dégage des vapeurs combustibles. Dans ces expériences, les vapeurs d'alcool et d'éther éprouvent une combustion incomplète, et donnent naissance à des produits que nous



étudierons plus tard lorsque nous en tracerons l'histoire.

§ 986. Les procédés que nous avons décrits précédemment ne permettent pas d'obtenir du platine chimiquement pur.

La meilleure manière de se procurer le métal à cet état consiste à le fondre dans la chaux au milieu d'une atmosphère oxydante. Le métal s'affine dans ces circonstances, suivant MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray, avec une perfection extrême; l'osmium qu'il retient presque toujours se dégage à l'état d'acide osmique et le silicium se transforme en silicate de chaux qui fond en une perle incolore et finit par être absorbé par les parois du four.

Le platine fondu et affiné est aussi doux que le cuivre; il l'est bien plus que le platine ordinaire, il ne présente pas non plus sa porosité.

Le platine fondu possède encore la propriété de condenser les gaz à sa surface et de produire les phénomènes de la lampe sans flamme.

Sa densité, égale à 21,15, est moindre que la densité du platine ordinaire qui, pour être amené sous forme métallique, a dû subir un écrouissage extrêmement énergique.

La fusion du platine peut s'opérer par la combustion de l'hydrogène pur ou du gaz de l'éclairage au moyen de l'oxygène. L'opération s'exécute dans des fours doublés de chaux, en raison des qualités précieuses que possède cette substance.

En effet, la chaux jouit d'une propriété conductrice excessivement faible. C'est le corps qui rayonne la chaleur et la lumière avec la plus grande perfection. Enfin elle agit sur toutes les im-

puretés dont il importe de débarrasser le platine, fer, cuivre, silicium, etc., et les transforme en composés fusibles qui traversent sa substance si poreuse. Elle agit à la manière d'une coupelle, dont la matière purifie le métal qu'on y fond. Une expérience faite au laboratoire de l'École Normale dans des conditions qu'on peut considérer comme susceptibles d'amélioration, a démontré qu'en quarante-deux minutes, dans lesquelles il faut comprendre le temps employé à la détermination des proportions de gaz nécessaires et les tâtonnements inséparables de la manipulation d'un appareil qui ne fonctionne pas d'une manière régulière, on a fondu 11^k,595 de platine en monnaie de Russie. La dépense de gaz oxygène a été de 1200 litres et la perte du poids de platine de 135 grammes.

Ainsi, affinage compris, chaque kilogramme de platine exige pour sa fusion 100 litres d'oxygène; mais comme l'affinage en consomme presque autant que la fusion, on peut admettre que 50 à 60 litres d'oxygène suffisent pour fondre 1 kilogramme de métal pur.

Quant au moulage du platine, il exige les mêmes précautions et présente autant de difficultés que le moulage de l'argent. Il y a là quelque tour de main à chercher pour faire réussir cette opération d'une manière certaine.

La quantité du gaz de l'éclairage employé à fondre les 11^k,595 de platine a été de quelques centaines de litres seulement, de sorte que sa valeur disparaît ici presque entièrement.

La méthode précédente, appliquée à la révivification du vieux platine, donne d'excellents résultats. Aucun métal étranger, à l'exception de l'iridium et du rhodium, ne peuvent, en effet, exister dans le platine après sa fusion et son affinage par le traitement que nous venons de décrire.

OXYDES DE PLATINE.

§ 987. Le *protoxyde de platine*, PtO , se prépare en faisant digérer du protochlorure de platine avec une dissolution de potasse caustique. Il se forme une poudre noire d'hydrate de protoxyde de platine; cet hydrate se dissout dans la potasse, qu'il colore en brun foncé : on peut précipiter l'oxyde en saturant la liqueur par l'acide sulfurique. Soumis à l'action de la chaleur, il abandonne

son eau d'hydratation, puis son oxygène, et donne un résidu de platine métallique. Il est soluble dans les acides et donne des dissolutions colorées en brun foncé.

§ 988. Le *bioxyde de platine*, PtO_2 , s'obtient en traitant l'azotate ou le sulfate de platine par la moitié de la potasse qui serait nécessaire pour en précipiter la totalité; il se forme un précipité brun volumineux d'hydrate de bioxyde qui contient 2 équivalents d'eau.

On l'obtient encore en versant dans une dissolution de perchlorure de platine de la potasse en grand excès. Le précipité jaune de chlorure double de platine et de potasse qui s'est formé se redissout lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition; on sature la dissolution bouillante par de l'acide acétique en excès, le bioxyde de platine se précipite alors à l'état d'hydrate. Cet hydrate, chauffé à une température modérée, perd son eau d'hydratation et devient noir. Si la température est trop élevée, il perd son oxygène et laisse du platine métallique pour résidu.

L'hydrate de bioxyde se dissout dans les acides et donne des dissolutions colorées en jaune. Il se dissout également dans la potasse caustique; c'est de cette propriété qu'il tire son nom d'*acide platinique*. La liqueur, évaporée, laisse déposer des cristaux de platinate de potasse. Ce platinate de potasse s'obtient encore en mêlant du chlorure double de potassium et de platine avec une dissolution concentrée de potasse caustique, chauffant la matière jusqu'à fusion et reprenant la masse par l'eau; le chlorure de potassium et la potasse en excès sont dissous, et l'on obtient une matière brune insoluble dans l'eau, qui est du platinate de potasse. Cette matière, traitée par l'acide acétique, donne de l'hydrate de bioxyde de platine.

L'oxyde de platine forme avec l'ammoniaque un composé détonant; celui-ci s'obtient en versant de l'ammoniaque caustique dans une dissolution de sulfate de platine et faisant digérer le précipité brun pendant quelque temps avec de la potasse caustique. Le produit obtenu détone très-vivement lorsqu'on le chauffe vers 210 degrés. Il ne détone pas par le choc ou la percussion. La composition de ce produit n'est pas suffisamment connue; tout ce qu'on sait, c'est qu'il renferme les éléments de l'ammoniaque et de l'oxyde de platine.

COMBINAISONS DU PLATINE AVEC LE SOUFRE.

§ 989. Le sulfure de platine correspondant au protoxyde se prépare en chauffant dans une cornue un mélange bien intime de chlorure de platine ammoniacal et de soufre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de soufre ni d'ammoniaque. Le sulfure qui reste dans la cornue est gris, d'un aspect métallique, très-cassant, semblable au platine pur. Chauffé au contact de l'air, il se décompose en soufre qui se volatilise et en platine métallique.

On obtient un sulfure correspondant au bioxyde, en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique à travers une dissolution de chlorure double de platine et de sodium. Le précipité brun foncé qui se forme tout d'abord devient complètement noir par la dessiccation. Le contact de l'air l'altère très-prompement; le soufre se transforme en acide sulfurique. Ce sulfure joue le rôle d'un sulfacide et se combine avec les sulfures alcalins.

COMBINAISONS DU PLATINE AVEC LE CHLORE.

§ 990. Le chlore forme avec le platine des combinaisons qui correspondent aux oxydes.

Le *protochlorure*, PtCl , s'obtient en chauffant le bichlorure dans un bain d'huile à 200 degrés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. Le bichlorure abandonne, dans cette circonstance, la moitié de son chlore, et laisse une poudre vert foncé que l'eau ne dissout pas. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique, et sa dissolution, d'une couleur rouge, ne ressemble nullement à celle du bichlorure. Ce sel, chauffé au-dessous du rouge, se décompose en chlore qui se dégage et en platine métallique. Si, dans la dissolution du protochlorure dans l'acide chlorhydrique, on ajoute du chlorure de potassium ou du chlorhydrate d'ammoniaque, il se forme, par l'évaporation de la liqueur, des cristaux qui ont pour formule



ou



§ 991. Le *bichlorure*, PtCl^2 , s'obtient en évaporant jusqu'à siccité la dissolution du platine dans l'eau régale. Le résidu rouge

552 COMBINAISONS DU PLATINE AVEC LE CHLORE.

obtenu, repris par l'eau, puis évaporé de nouveau, fournit une masse amorphe incristallisable de couleur brune attirant l'humidité de l'air.

Il est soluble dans l'eau et l'alcool. Lorsque sa dissolution est exempte de protochlorure, elle possède une couleur d'un jaune rougeâtre; lorsque, au contraire, elle contient des traces de protochlorure, sa couleur vire au brun.

Le bichlorure de platine forme avec les chlorures métalliques et le chlorhydrate d'ammoniaque des combinaisons bien définies; le sel double a pour formule, dans le cas de l'ammoniaque,



avec la potasse,



Avec la soude, le composé qu'il forme contient 6 équivalents d'eau et se représente par

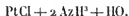


Ces chlorures doubles, décomposés par la chaleur en présence de trois ou quatre fois leur poids de chlorure alcalin, abandonnent du platine métallique qui affecte la forme de lamelles cristallines brillantes.

§ 992. Le protochlorure de platine, traité par l'ammoniaque caustique, se transforme en une combinaison cristalline verte qui a pour formule



à laquelle on donne le nom de *protochlorure de platine ammoniacal* et qu'on désigne aussi sous le nom de *sel vert de Magnus*, du nom du chimiste qui en a fait la découverte. Si l'on continue l'action de l'ammoniaque sur ce composé en portant le liquide à l'ébullition, il se dissout complètement, suivant M. Reiset, et la dissolution évaporée laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux jaunes volumineux contenant une proportion d'ammoniaque plus grande, et que l'on représente par



La dissolution de ce sel, traitée par l'azotate d'argent, produit un

précipité blanc de chlorure d'argent; il se forme en même temps un nouveau composé représenté par la formule



Si l'on remplace l'azotate d'argent par le sulfate, le sel a pour formule



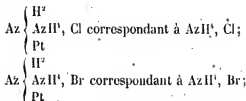
Ces divers produits renferment, comme on le voit, un composé jouant le rôle de base et susceptible de se combiner avec les acides. En effet, on peut isoler le composé $\text{PtO}, 2 \text{AzH}^3$, en traitant le sulfate par de l'eau de baryte jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, et évaporant la liqueur dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; elle se prend alors en une masse cristalline formée d'aiguilles d'un blanc opaque. Cette substance possède des propriétés basiques très-énergiques et comparables à celles de la potasse; elle se combine directement avec les acides; elle attire l'humidité de l'air et se combine à l'acide carbonique; elle déplace l'ammoniaque de ses combinaisons. Elle contient 1 équivalent d'eau et se représente par la formule

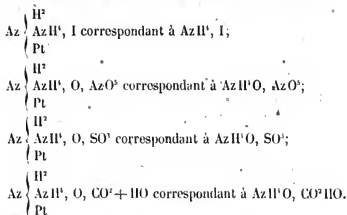


Quelques chimistes considèrent cette base comme dérivant de l'oxyde d'ammonium hydraté dans lequel 2 équivalents d'hydrogène seraient remplacés, l'un par de l'ammonium, l'autre par du platine. La composition de cette base se formulerait dès lors de la manière suivante :

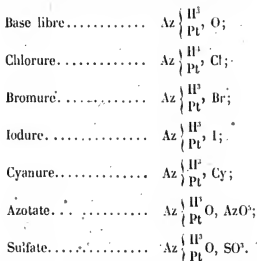


Les composés précédents se représenteraient, par suite, par les formules





§ 993. Lorsqu'on soumet le composé basique $\text{PtO}, 2\text{AzH}^3 + \text{HO}$ à l'action d'une chaleur convenablement ménagée, celui-ci se boursouffle et acquiert un volume considérable, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque et de l'eau. Il se forme, dans cette circonstance, un nouveau composé jouant également le rôle de base et susceptible de se combiner soit avec les acides, soit avec le chlore, le brome, l'iode, constituant une nouvelle série de sels dérivés de l'oxyde d'ammonium que l'on représente par



Sauf la base et le cyanure, les autres sels de cette nouvelle

combinaison peuvent, en se dissolvant dans l'ammoniaque, reproduire ceux de la première série.

Nous verrons par la suite, lorsque nous nous occuperons des bases organiques, qu'on peut faire dériver de l'ammoniaque un grand nombre de composés basiques par la substitution partielle ou complète de substances simples ou composées, métalliques, ou non métalliques, à l'hydrogène qu'il renferme.

COMBINAISON DU PLATINE AVEC LE CYANOGENE.

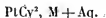
§ 994. Le cyanure de platine, PtCy, s'obtient en soumettant à la distillation un cyanure double de mercure et de platine; du cyanogène se dégage tandis que du mercure se volatilise; la cornue renferme un résidu pulvérulent, jaune-verdâtre, qui est le cyanure de platine, PtCy.

On obtient un cyanure double de platine et de potassium, auquel on donne le nom de *platino-cyanure de potassium*, en chauffant un mélange très-intime de platine divisé et de cyanoferrure de potassium. La masse reprise par l'eau, puis évaporée, laisse déposer des cristaux qui ne sont que du cyanoferrure de potassium; mais si l'on évapore les eaux mères, elles abandonnent de nouveaux cristaux de cyanure double de platine et de potassium.



Ceux-ci présentent la forme de prismes allongés terminés par un pointement à quatre faces d'une couleur jaune par transmission, et blancs par réflexion. Ils s'effleurissent à l'air en devenant opaques et prenant une couleur rose.

La formule générale des platinocyanures peut s'écrire ainsi



SELS DE PROTOXYDE DE PLATINE.

§ 995. Les sels formés par le protoxyde de platine donnent des dissolutions brunes incristallisables. Leur étude, à peine ébauchée, présente trop peu d'intérêt pour que nous en parlions ici; nous ne nous occuperons que de ceux que forme le bioxyde.

SELS DE BIOXYDE DE PLATINE.

§ 996. Le *sulfate de bioxyde de platine* s'obtient en traitant par l'acide azotique fumant le sulfure PtS^2 , et ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'acide sulfurique pour chasser l'excès d'acide azotique : on obtient une masse brune soluble dans l'eau.

§ 997. L'*azotate de bioxyde de platine* se prépare, soit en traitant directement le bioxyde de platine par l'acide azotique, soit en versant de l'azotate d'argent dans la dissolution du bichlorure de platine; il se forme du chlorure d'argent et de l'azotate de bioxyde qui reste en dissolution. La liqueur est colorée en brun foncé.

ALLIAGES DE PLATINE.

§ 998. Le platine forme quelques alliages, nous n'en citerons ici que deux seulement qui ont été récemment examinés par MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray.

On obtient un alliage bien défini de platine et d'étain en fondant 1 partie du premier avec 10 parties du second, laissant refroidir lentement et dissolvant au moyen de l'acide chlorhydrique qui entraîne l'excès d'étain et laisse l'alliage en belles géodes dans lesquelles on trouve des cristaux qui présentent la forme de cubes, ou tout du moins de rhomboèdres dont les angles sont très-voisins de 90 degrés. La composition de cet alliage est représentée par la formule



Le zinc serait également susceptible de s'unir au platine et de former un alliage cristallisable qu'on obtient en fondant du platine avec un excès de zinc, et traitant par l'acide chlorhydrique qui dissout le métal inattaqué. La composition de cet alliage, analogue à celle du précédent, est représentée par la formule



§ 999. A côté du platine viennent se grouper quelques métaux qui présentent beaucoup d'intérêt au point de vue théorique, mais dont l'étude nous entraînerait trop loin et se trouverait tout à fait en dehors du cadre de ce Cours.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE ET DE BIOXYDE
DE PLATINE.

§ 1000. La dissolution des sels de protoxyde de platine est colorée en brun; celle du bioxyde est d'un beau jaune orangé.

La potasse caustique est sans action sur une dissolution étendue d'un sel de protoxyde; dans un sel de bioxyde, il se forme un précipité brun de platinate de potasse, soluble dans un excès du réactif.

Avec les sels de protoxyde, l'hydrogène sulfuré et les hydrosulfates forment des précipités noirs; il en est de même avec les sels de bioxyde, seulement le précipité est soluble dans un grand excès de sulfhydrate.

Ils sont tous décomposés par la chaleur, et laissent du platine métallique.

Dans les sels de bioxyde, le fer produit un précipité noir de platine métallique très-divisé.

On emploie généralement le bichlorure de platine comme réactif dans les laboratoires; quand on verse dans sa dissolution de la potasse, de l'ammoniaque ou leur carbonate, on obtient un précipité jaunâtre qui constitue un chlorure double. Avec la soude et ses sels, il ne se produit aucun précipité. Cette réaction est fréquemment employée pour s'assurer de la présence de l'une ou l'autre base dans une dissolution.

CHAPITRE QUARANTE-HUITIÈME.

SELS AMMONIACAUX.

Considérations générales sur les sels ammoniacaux. — Propriétés physiques et chimiques. — Examen de quelques sels ammoniacaux en particulier. — Chlorhydrate d'ammoniaque. — Bromhydrate d'ammoniaque. — Iodhydrate d'ammoniaque. — Sulfhydrate d'ammoniaque. — Sulfures sulfurés. — Combinaisons ammoniacales formées par les oxacides. — Carbonates d'ammoniaque. — Borates d'ammoniaque. — Phosphates d'ammoniaque. — Arséniate d'ammoniaque. — Sulfate d'ammoniaque. — Sulfamide. — Azotate d'ammoniaque. — Chlorate et iodate d'ammoniaque. — Combinaisons de l'ammoniaque avec les chlorures anhydres. — Amides. — Amides acides, neutres et basiques. — Théorie de M. Gerhardt.

SELS AMMONIACAUX.

§ 1001. Les diverses combinaisons que forme l'ammoniaque en s'unissant aux acides, présentent un immense intérêt, en raison des analogies frappantes qu'elles nous offrent avec les sels formés par les oxydes des métaux alcalins.

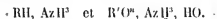
L'ammoniaque joue, comme on sait, le rôle d'une base énergique, occupant à peu près le même rang que la magnésie dans l'ordre de tendance à s'unir aux acides.

Tous les hydracides s'unissent à l'ammoniaque sèche; les composés qui en résultent sont volatils, sans décomposition et anhydres. Il sont tous solubles; et l'on retrouve facilement dans leurs dissolutions les caractères de l'acide qui leur a donné naissance.

Les acides oxygénés anhydres, en réagissant sur l'ammoniaque, lui font subir une altération profonde; loin d'engendrer des sels, comme on pouvait s'y attendre, il résulte de ce contact une véritable combustion qui détermine une élimination d'eau et la formation de produits particuliers d'une physionomie toute spéciale, qui ne présente aucun des caractères des sels et qu'on désigne sous le nom d'amides.

Les acides oxygénés hydratés s'unissent, au contraire, facilement à l'ammoniaque, et constituent des sels qui renferment toujours 1 équivalent d'eau ; celui-ci paraît tellement nécessaire à leur existence, qu'ils ne sauraient l'abandonner dans aucune circonstance, sans être entièrement altérés dans leur constitution.

Les combinaisons ammoniacales peuvent donc rentrer dans les deux formules suivantes :



Or nous avons vu, dans la première partie de ce Cours, lorsque nous avons tracé l'histoire de l'ammoniaque, que, lorsque ce composé se trouve en présence de l'hydrogène naissant et du mercure, il se forme un produit très-remarquable présentant le caractère des amalgames, dans lequel l'analyse fait reconnaître l'existence d'un composé formé de l'union de 1 molécule d'azote et de 4 molécules d'hydrogène, auquel on a donné le nom d'*ammonium*.

Cette hypothèse, imaginée par Ampère et sur laquelle j'ai cru devoir attirer votre attention § 430, a reçu la sanction d'un grand nombre de chimistes, en raison du double avantage qu'elle présente de faire ressortir les analogies incontestables existant entre les combinaisons métalliques ordinaires et les combinaisons ammoniacales, et d'apporter une grande simplification dans les formules de ces dernières. Si nous représentons donc l'ammonium AzH^4 par le symbole *Am*, nous aurons le

Chlorure d'ammon.	$AmCl$	corr. au chl. de pot.	KCl ,
Iodure d'ammon.	AmI	corr. à l'iod. de pot.	KI ,
Sulfure d'ammon.	AmS	corr. au sulfure....	KS ,
Sulfhydr. de sulf.	AmS, HS	corr. au sulfhydrate	KS, HS ,
Chloroplatinate...	$AmCl, PtCl^2$	corr. au chloroplat.	$KCl, PtCl^2$,
Sulfate.....	AmO, SO^3	—	KO, SO^3 ,
Azotate.....	AmO, AzO^3	—	KO, AzO^3 ,
Oxalate.....	AmO, C^2O^3	—	KO, C^2O^3 .

Si nous ajoutons à cela que la plupart des sels de potasse sont isomorphes avec les sels ammoniacaux correspondants, cette hypothèse prendra beaucoup de force. A l'époque où nous tracerons l'histoire des bases organiques artificielles, je vous rendrai témoins

des expériences fort remarquables de M. Hofmann, qui démontrent l'existence de composés présentant une composition parallèle à celle de l'oxyde d'ammonium, et qu'on peut obtenir à l'état d'isolement.

Cette théorie, qui présente, au point de vue de l'enseignement, des avantages incontestables, a le grave inconvénient de conduire à des explications absurdes relativement à la formation du chlorhydrate d'ammoniaque et de ses analogues, et de plus de forcer à admettre l'existence d'un grand nombre de combinaisons inconnues, comme nous le verrons bientôt dans l'étude des matières organiques.

§ 1002. Les caractères généraux des sels ammoniacaux sont fort analogues à ceux des sels de potasse ou de soude.

Ils sont tous solubles, incolores, doués d'une saveur piquante ; ils sont tous solides, à l'exception du fluoroborate avec excès de base. Les sels ammoniacaux sont peuples acides, ou basiques, comme les sels métalliques proprement dits ; les sels basiques ont ordinairement une odeur ammoniacale assez prononcée.

Ceux qui renferment des acides gazeux se volatilisent ordinairement sans altération ; ceux qui contiennent des acides oxygénés stables se décomposent tous, au contraire, sous l'influence de la chaleur, en donnant naissance à des produits au nombre desquels on voit toujours figurer des amides.

Le chlore décompose toujours la base de ces sels soit en formant du chlorure d'azote, soit en dégageant l'azote.

L'amalgame de potassium produit, avec tous ces sels, cette substance butyreuse que nous avons considérée comme un amalgame d'ammonium. Les bases de la première section en expulsent complètement l'ammoniaque : la magnésie, les oxydes de cuivre, de cobalt, et en général les oxydes qui forment des sels doubles avec l'ammoniaque, ne produisent cet effet que d'une manière partielle.

Dans les sels ammoniacaux, l'acide se retrouve avec tous ses caractères. Exemples : Chlorhydrate d'ammoniaque et sels d'argent ; sulfate d'ammoniaque et sels de baryte ; oxalate d'ammoniaque et sels de chaux. On voit donc que, dans cette classe de sels, l'acide et la base obéissent de la manière la plus nette aux lois si remarquables et si fécondes établies par Berthollet.

Ceci posé, nous allons passer en revue les espèces les plus importantes de ce genre de sels.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.

§ 1003. *Chlorhydrate d'ammoniaque.* — On désigne ce composé, dans les arts, sous le nom de *muriate d'ammoniaque* ou de *sel ammoniac*. On le tirait autrefois presque exclusivement de l'Égypte. Dans ce pays, on en effectuait la préparation en sublimant la suie provenant de la combustion de la fiente des chameaux. On se sert aujourd'hui, pour sa préparation, du liquide aqueux provenant de la distillation des matières animales, ou bien encore de la distillation de la houille pour la fabrication du gaz de l'éclairage. Ces eaux renfermant du carbonate d'ammoniaque, on comprendra qu'en les filtrant sur du sulfate de chaux, il doit se produire, par double décomposition, du carbonate de chaux et du sulfate d'ammoniaque; on concentre la liqueur qui tient ce sel en dissolution, et l'on y ajoute du sel marin. A une certaine époque de la concentration, le sulfate de soude moins soluble se sépare, le chlorhydrate d'ammoniaque reste dans l'eau mère: on l'obtient par l'évaporation, sous forme cristalline; on achève sa purification en le sublimant.

On pourrait également l'obtenir en décomposant par l'acide chlorhydrique les urines putréfiées qui contiennent du carbonate d'ammoniaque provenant de la destruction de l'urée.

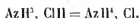
Lorsqu'on emploie le chlorure de manganèse pour l'épuration du gaz, on obtient encore du chlorhydrate d'ammoniaque qui se trouve en dissolution. Cette liqueur, séparée des produits insolubles à l'aide de la décantation, donne par l'évaporation dans des chaudières de plomb du sel ammoniac cristallisé qu'on utilise pour les différents besoins de l'industrie.

§ 1004. On le rencontre dans le commerce sous la forme de pains hémisphériques assez volumineux obtenus par sublimation.

Il possède une certaine flexibilité. Cristallisé par voie humide, il se présente sous la forme de prismes très-déliés qui se groupent de manière à présenter l'aspect de feuilles de fougère ou de barbes de plume. Il se dissout dans 2,72 parties d'eau froide et dans son propre poids d'eau bouillante.

Il est employé pour décaper certains métaux et notamment le cuivre. On s'en sert encore pour précipiter le platine de sa dissolution dans l'eau régale. Distillé avec de la chaux vive, il laisse

dégager du gaz ammoniac. Il a pour formule



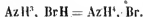
- On peut l'obtenir directement en faisant passer sous une cloche remplie de mercure un mélange de gaz chlorhydrique et de gaz ammoniac à volumes égaux.

Le chlorhydrate d'ammoniaque possède une grande tendance à s'unir à certains chlorures métalliques, et notamment à ceux des dernières sections, pour former des *chloro-sels*. Il joue, dans ces divers composés, exactement le même rôle que le chlorure de potassium.

Presque tous les oxydes métalliques le décomposent sous l'influence de la chaleur avec formation de chlorures; il se produit en même temps de l'azote et de l'eau. C'est pour cette raison qu'on l'emploie dans le décapage des métaux, et notamment dans celui du cuivre. Tel est le cas de l'étamage des ustensiles formés avec ce métal.

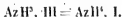
BROMHYDRATE D'AMMONIAQUE.

§ 1005. Le *bromhydrate d'ammoniaque* ressemble beaucoup au composé précédent. On l'obtient directement au moyen de l'acide bromhydrique et de l'ammoniaque. Exposé à l'air, il jaunit par suite de la mise en liberté d'une petite quantité de brome et devient alcalin. Il a pour formule



IODHYDRATE D'AMMONIAQUE.

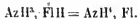
§ 1006. L'*iodhydrate d'ammoniaque* se prépare de la même manière que le bromure. Comme les précédents, il cristallise en cubes. Sa dissolution, abandonnée à l'air, se colore en brun et se charge d'ammoniaque libre. Il a pour formule



FLUORHYDRATE D'AMMONIAQUE.

§ 1007. Le *fluorhydrate d'ammoniaque* se prépare en distillant un mélange de 1 partie de sel ammoniac et de 2½ parties de fluorure de sodium, tous les deux à l'état de poudre fine. Il a pour

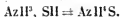
formule



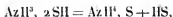
SULFHYDRATES D'AMMONIAQUE.

§ 1008. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* s'obtient en mettant en présence à une basse température un mélange de gaz ammoniac et d'acide sulfhydrique secs, dans le rapport de 4 à 2 en volumes. Il faut avoir soin d'opérer bien à l'abri du contact de l'air. Le sulfhydrate d'ammoniaque se dépose contre les parois du vase sous forme de cristaux transparents, quelquefois un peu jaunâtres. Ces cristaux sont très-volatils.

Quand on veut obtenir une dissolution de ce produit, on se contente de faire passer un courant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution concentrée d'ammoniaque. Il a pour formule



Ce composé peut s'unir à l'acide sulfhydrique et produit alors un composé représenté par



qui correspond au sulfhydrate de potasse.

Le sulfhydrate d'ammoniaque est constamment employé comme réactif dans les laboratoires. En effet, versé dans une dissolution saline dont le métal appartient aux cinq dernières sections, ce produit fait naître des précipités de sulfures dont la couleur ou la solubilité dans un excès de sulfure alcalin fournissent des indications précieuses relativement à la nature du métal existant dans la dissolution.

La dissolution des sulfures d'ammonium acquiert rapidement à l'air une coloration d'un jaune orangé, par suite de la formation de sulfures sulfurés.

§ 1009. Le *sulfure d'ammonium monosulfuré*, qui paraît se rapprocher du bisulfure de potassium, est connu sous le nom de *liqueur fumante de Boyle*, du nom de son inventeur. Il répand à l'air d'épaisses fumées, mais fume à peine dans une cloche pleine d'hydrogène ou d'azote. Ce produit se prépare en distillant un mélange composé de 1 partie de chaux, 1 partie de sel ammoniac et $\frac{1}{2}$ partie de soufre.

On doit à M. Fritzche la découverte d'une série de composés ammoniacaux sulfurés très-bien définis, cristallisant avec la plus grande facilité, qui correspondent aux polysulfures de potassium ; nous nous contenterons de donner ici la formule qui représente la composition de ces divers produits :

Sulphydrate d'ammon. trisulfuré... AzH^3, HS, S^3 , ou AzH^4, S^4 ,
Sulphydrate d'ammon. quadrisulfuré. AzH^4, HS, S^4 , ou AzH^5, S^5 ,
Sulphydrate d'ammon. sextisulfuré.. AzH^3, HS, S^6 , ou AzH^4, S^7 .

Le sulphydrate d'ammoniaque s'unit au sulfure de carbone, aux sulfures de phosphore, d'arsenic et d'antimoine, au bisulfure d'étain, etc., pour former des composés parfaitement déterminés, qu'on désigne sous le nom de *sulfosels ammoniacaux*.

CARBONATES D'AMMONIAQUE.

§ 1010. *Carbonates d'ammoniaque.* — On en connaît trois, savoir :

- 1°. Le carbonate neutre... CO^2, AzH^4O ,
- 2°. Le sesquicarbonate... $\frac{2}{3}CO^2, AzH^4O$,
- 3°. Le bicarbonate. $2CO^2, AzH^4O + H_2O$.

On ne connaît pas le carbonate neutre d'ammoniaque à l'état libre, il n'existe qu'en dissolution dans l'eau. Essaye-t-on de l'évaporer, il se détruit en ammoniaque et bicarbonate.

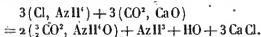
Le *carbonate anhydre* s'obtient en mêlant ensemble 1 volume de gaz carbonique et 2 volumes de gaz ammoniac secs. Il se forme, dans ces circonstances, un produit solide blanc qui cristallise sur les parois du vase. En employant l'un ou l'autre de ces gaz en excès, la combinaison s'effectue toujours dans les mêmes rapports en volume, pourvu que les gaz soient secs. Lorsqu'on traite ce sel par l'eau, il se transforme en sesquicarbonate. Il serait peut-être plus rationnel de le considérer comme un mélange du carbonate neutre et de carbanide. En effet, on aurait



§ 1011. Le *sesquicarbonate*, connu sous le nom de *sel volatil d'Angleterre*, se prépare en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 8 parties de sel ammoniac et de 10 parties de

craie; il faut avoir soin que les matières employées soient bien sèches. Le sesquicarbonate vient se condenser dans le récipient en une matière blanche, translucide, présentant une structure cristalline.

La production de ce sel s'explique au moyen de l'équation suivante :



Dans les arts, on emploie des cornues de verre lutées; le récipient en plomb est formé de deux pièces, ce qui permet d'extraire le sel sans briser le vase.

Ce sel présente un phénomène singulier : quand on le distille, l'acide carbonique et l'ammoniaque deviennent libres et peuvent exister quelque temps à l'état gazeux; ce n'est qu'au bout d'un certain temps que la combinaison se reproduit.

§ 1012. Le *bicarbonate* s'obtient en faisant passer un courant de gaz acide carbonique dans une dissolution d'ammoniaque caustique ou de sesquicarbonate d'ammoniaque. Il est assez soluble dans l'eau. Il ne possède aucune odeur ammoniacale. Sa saveur et ses réactions ne sont point alcalines.

Sa dissolution se décompose lorsqu'on la chauffe; une partie d'acide carbonique se sépare et il se trouve ramené à l'état de sesquicarbonate.

BORATES D'AMMONIAQUE.

§ 1013. L'acide borique forme trois composés définis avec l'ammoniaque : un sel neutre, un sesquisel et un bisel. Le premier seul est bien connu, les deux autres ont été à peine examinés.

Le *borate neutre* s'obtient en dissolvant l'acide borique dans un grand excès d'ammoniaque faible et soumettant la liqueur à l'évaporation. Il cristallise en prismes rhomboïdaux qui contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation et s'effleurissent à l'air. Une chaleur rouge le décompose entièrement, l'ammoniaque se dégage, et l'on obtient un résidu d'acide borique.

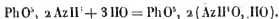
Le *biborate* s'obtient en dissolvant à chaud dans l'ammoniaque caustique assez d'acide borique pour que la réaction alcaline disparaisse complètement. La liqueur laisse déposer le sel par refroidissement sous la forme de prismes hexagonaux.

Le *sesquiborate* se prépare en saturant l'acide borique cristallisé par du gaz ammoniac sec.

PHOSPHATES D'AMMONIAQUE.

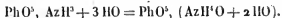
§ 1014. L'*acide phosphorique* forme avec l'ammoniaque deux combinaisons définies.

Le *phosphate neutre* cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à quatre faces. Sa saveur est piquante; il réagit sur le sirop de violettes à la manière des alcalis. Il est très-soluble dans l'eau et s'effleurit à l'air sec. Il se décompose sous l'influence d'une température élevée; de l'ammoniaque se dégage, et l'on obtient pour résidu de l'acide phosphorique sous forme d'un verre fondu. Il est représenté par la formule



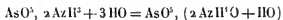
§ 1015. Le *biphosphate*, se prépare en saturant avec de l'ammoniaque le phosphate acide de chaux obtenu en traitant les os calcinés par l'acide sulfurique étendu. Par l'évaporation de la liqueur, on obtient des cristaux volumineux.

La chaleur le décompose comme le précédent. Il est représenté par la formule

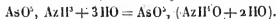


ARSÉNIATES D'AMMONIAQUE.

§ 1016. L'*acide arsénique* forme, avec l'ammoniaque, deux combinaisons qui présentent les analogies les plus frappantes avec les précédentes. Elles sont représentées par les formules



et



SULFATES D'AMMONIAQUE.

§ 1017. Le *sulfate d'ammoniaque neutre* se prépare soit en saturant par l'acide sulfurique la liqueur ammoniacale obtenue par la distillation des matières animales, soit en faisant passer cette liqueur à travers un filtre de sulfate de chaux.

La plus grande partie du sulfate d'ammoniaque que l'on prépare actuellement à Paris s'obtient à l'aide des urines de vidange. A cet effet, on introduit dans une grande chaudière en tôle, de forme cylindrique, des urines putréfiées et de la chaux éteinte; il se dégage de la sorte de l'ammoniaque libre que l'on recueille dans de l'acide sulfurique à 52 degrés. La dissolution est ensuite évaporée jusqu'à cristallisation dans des chaudières de plomb.

Les eaux ammoniacales obtenues dans la fabrication du gaz de l'éclairage pourraient être traitées d'une manière toute semblable.

On pourrait encore faire réagir des sulfates métalliques sur les eaux ammoniacales; celui qui conviendrait le mieux est le vitriol vert ou sulfate de protoxyde de fer.

Le sulfate d'ammoniaque cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces. Il est soluble dans 2 parties d'eau froide et 1 d'eau bouillante. Il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, il s'effleurit dans un air chaud. Sous l'influence d'une température plus élevée, il perd une partie de son ammoniaque et passe à l'état de sulfate acide. En chauffant davantage, il se dégage de l'azote, de l'eau, et il se produit du sulfite qui se condense sous forme d'une poussière blanche. Il s'unit au sulfate d'alumine et forme l'alun ammoniacal. Il a pour formule



Le sulfate d'ammoniaque forme un grand nombre de sels doubles, isomorphes avec les sels de potasse correspondants; 1 équivalent d'ammoniaque et 1 équivalent d'eau ou 1 équivalent d'oxyde d'ammonium, remplacent 1 équivalent de potasse.

§ 1018. Lorsque, au lieu de faire agir l'acide sulfurique hydraté sur une dissolution d'ammoniaque caustique ou de carbonate d'ammoniaque, on met en présence l'acide sulfurique anhydre et le gaz ammoniac sec, on obtient un produit représenté par la formule



et désigné sous le nom de *sulfamide*. Les propriétés de l'ammoniaque et de l'acide sulfurique se trouvent complètement masquées dans ce curieux composé.

Celui-ci, dissous dans l'eau et traité par l'eau de baryte ou le chlorure de barium ammoniacal, donne un composé nouveau dé-

rivé du précédent qui se représente par la formule



Lorsqu'on fait arriver un courant de gaz ammoniac, soigneusement desséché dans un flacon renfermant de l'acide sulfurique anhydre qu'on refroidit fortement, on obtient, suivant M. Henri Rose, deux composés isomériques auxquels il donne le nom de *parasulfatammon* et de *sulfatammon*.

Le premier s'obtient en saturant incomplètement d'ammoniaque l'acide anhydre, le second, au contraire, en faisant arriver un grand excès d'ammoniaque dans le flacon qui renferme cet acide.

Le premier se dépose d'une solution aqueuse en cristaux volumineux, dont la forme dérive d'un octaèdre à base carrée.

Le second se présente en petites masses blanches non cristallines. Ce dernier précipite immédiatement les sels de baryte, le premier ne les précipite pas.

Ces deux produits sont isomères et leur composition est exprimée par la formule



qu'il serait peut-être plus convenable d'écrire de la manière suivante :



§ 1019. Les acides sulfureux et hyposulfurique, en réagissant sur une dissolution aqueuse d'ammoniaque, donnent naissance à des produits qui cristallisent par l'évaporation.

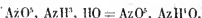
L'acide sulfureux et l'ammoniaque bien secs donnent, par leur réaction, un produit désigné sous le nom de *sulfimide*, et qui présente des propriétés analogues à celles de la sulfamide.

AZOTATE D'AMMONIAQUE.

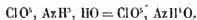
§ 1020. L'azotate d'ammoniaque cristallise en longs prismes transparents à six pans doués d'un grand éclat. Sa saveur est piquante, il est très-soluble dans l'eau, et produit, en se dissolvant dans ce liquide, un froid assez notable.

Chauffé légèrement, il éprouve la fusion aqueuse et devient opaque. A 200 degrés, il se décompose en eau et protoxyde d'azote. Si la décomposition s'opère d'une manière trop rapide, le

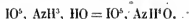
protoxyde se trouve mêlé de bioxyde. Quand on le projette dans un creuset rouge, il s'enflamme subitement, et donne alors naissance aux produits ordinaires de la décomposition des azotates. Il a pour formule



§ 1021. Le *chlorate d'ammoniaque* est fulminant et détone quand on le chauffe. Il est analogue au chlorate de potasse. Il a pour formule



§ 1022. L'*iodate d'ammoniaque* s'obtient en saturant l'acide iodique par l'ammoniaque. Il se présente sous la forme de cristaux grenus qui détonent lorsqu'on les chauffe brusquement. Il a pour formule



§ 1023. L'ammoniaque forme des composés d'un haut intérêt en s'unissant avec divers chlorures non métalliques ou métalliques.

Dans certains cas, l'ammoniaque anhydre se combine aux chlorures, et paraît jouer le rôle de l'eau dans plusieurs de ces combinaisons.

Dans d'autres circonstances il se forme, d'un côté, de l'acide chlorhydrique qui s'unit à l'excès d'ammoniaque, et, de l'autre, une amide.

On obtient encore d'autres fois du sel ammoniac et un azoture. Enfin le métal, n'étant pas susceptible de former de combinaisons dans les conditions où la réaction s'opère, se sépare à l'état métallique.

L'ammoniaque se comporte, à l'égard d'un grand nombre d'oxy-sels, de la même manière qu'avec les chlorures correspondants. Ces composés se préparent facilement en soumettant les sels anhydres à l'action d'un courant de gaz ammoniac, sec, jusqu'à ce que l'absorption cesse de se manifester.

Les sels anhydres, qui possèdent la propriété de s'unir avec l'eau pour donner des produits définis et cristallisables, se combinent également, à quelques exceptions près, avec l'ammoniaque, cette substance remplaçant, soit en totalité, soit en partie, cette eau de cristallisation.

AMIDES.

§ 1024. Lorsqu'on soumet un sel ammoniacal à l'action d'une chaleur ménagée, de l'eau se dégage, et l'on obtient un résidu dans lequel on ne retrouve ni les propriétés de l'acide, ni celles de l'ammoniaque. Soumet-on ce produit à des influences qui déterminent la fixation des éléments de l'eau, le sel ammoniacal se trouve aussitôt régénéré.

Tel est le résultat curieux qu'observa pour la première fois M. Dumas, il y a trente ans, en soumettant à la distillation sèche l'oxalate d'ammoniaque. Le produit résultant de cette action, qu'il désigna sous le nom d'*oxamide*, peut être considéré comme le type d'une famille nombreuse, à laquelle il donna le nom d'*amides*. Cette brillante découverte fut bientôt suivie d'une foule d'observations du même genre, et le groupe des amides est aujourd'hui l'un des plus importants et des mieux connus de la chimie.

On distingue trois genres d'amides, savoir :

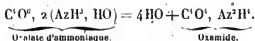
Des amides neutres ;

Des amides acides ;

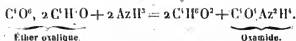
Des amides basiques.

§ 1025. Les amides neutres peuvent s'obtenir par différentes méthodes.

La première consiste à soumettre à la distillation les sels ammoniacaux ; c'est ainsi que M. Dumas prépara pour la première fois l'oxamide. En effet, on a



La seconde, d'un emploi beaucoup plus commode, consiste à faire réagir l'ammoniaque liquide sur l'éther de l'acide dont on veut préparer l'amide. Tel est le procédé fort simple dont on peut faire usage pour préparer cette même oxamide en faisant réagir une dissolution aqueuse d'ammoniaque sur l'éther oxalique ; en effet, on a



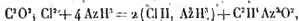
Cette méthode est d'une application générale et permet de cal-

culer la quantité d'amide qui doit se produire, tandis que dans la distillation des sels ammoniacaux, il se forme une grande quantité de produits secondaires qui entraînent nécessairement une perte considérable de la substance qu'on se propose d'obtenir.

Dans certains cas, l'amide se forme immédiatement : tel est le résultat qu'on observe avec l'éther oxalique ; dans d'autres, le contact doit être prolongé pendant plusieurs heures. Enfin il est des amides qui exigent plusieurs mois pour leur entière formation. Dans ces circonstances, on peut singulièrement favoriser la production de l'amide en introduisant le mélange d'ammoniaque et d'éther dans un tube scellé à la lampe, qu'on expose pendant plusieurs jours à l'action d'une température de 100 degrés.

On peut obtenir également des amides par l'action réciproque du gaz ammoniac sec et des acides anhydres. Tel est le procédé qu'on emploie généralement pour la préparation des amides acides.

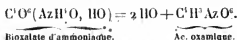
On peut enfin obtenir un grand nombre d'amides en faisant agir du gaz ammoniac sec sur des corps chlorés ; c'est ainsi que, par l'action du gaz ammoniac desséché sur l'acide chlorocarbonique ; sur l'acide chlorosulfurique, sur le chlorure d'acétyle, etc., on obtient la carbamide, la sulfamide et l'acétamide ; il se produit, en outre, une certaine quantité de sel ammoniac. Ces diverses réactions peuvent se formuler de la manière suivante :



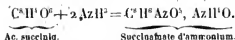
Si le chlorure, le bromure et l'iodure employés renferment des radicaux fonctionnant à la manière de l'hydrogène, tels que le méthyle, l'éthyle, l'amyle, le phényle, etc., l'amide qu'on obtient jouit dans ce cas de propriétés basiques énergiques, c'est une véritable ammoniaque à laquelle on a donné naissance, celle-ci ne différant de l'ammoniaque normale que par la substitution de 1 équivalent de méthyle, éthyle, amyle, à 1 molécule d'hydrogène. Nous entrerons dans de grands détails relativement à la formation de ces produits, lorsque dans un prochain chapitre nous tracerons l'histoire des bases organiques.

M. Gerhardt conseille de remplacer le gaz ammoniac sec par le carbonate d'ammoniaque anhydre comme étant d'un emploi plus facile. Cette méthode, fort commode pour la préparation des amides insolubles ou peu solubles, consiste à traiter directement à froid le carbonate d'ammoniaque solide du commerce par les chlorures correspondants aux acides dont on veut former les amides. Il suffit de broyer le chlorure dans un mortier avec le carbonate d'ammoniaque et de chauffer légèrement la masse pour obtenir l'amide correspondante, que quelques lavages à l'eau froide débarrassent ensuite du sel ammoniac et de l'excédant du carbonate.

Les sels ammoniacaux formés par les acides polybasiques, soumis à l'action d'une chaleur ménagée, dégagent de l'eau laissant pour résidu des amides acides auxquelles on donne le nom d'*acides amidés*. Tel est le cas de la distillation du bioxalate d'ammoniaque.



Ces mêmes amides acides prennent encore naissance lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sec sur l'acide polybasique anhydre. Dans ce cas, il se forme, ainsi qu'on pouvait le prévoir, un sel ammoniacal de l'acide amidé. Avec l'acide succinique anhydre, par exemple, on a



Les acides amidés de ce genre résultent, comme on voit, d'une action réductrice exercée par l'ammoniaque sur la molécule de l'acide bibasique, qui redescend d'un degré pour repasser à l'état d'acide monobasique.

L'action précédente s'exerce-t-elle sur un acide monobasique, on obtient une amide neutre. C'est ainsi qu'on transforme les acides acétique et benzoïque ou acétamide et benzamide. On peut néanmoins changer ces produits en acides amidés, mais la constitution de ces derniers est entièrement différente de celles des précédents, il suffit pour cela de remplacer dans l'acide normal une molécule d'hydrogène par son équivalent



le nouveau produit renfermant la même proportion d'oxygène que la substance primitive.

Pour plus de généralité, prenons un acide monobasique quelconque, dont nous représenterons la composition par la formule



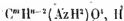
quelle que soit la formule équivalente que nous adoptons pour exprimer sa constitution :



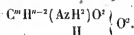
Si nous faisons agir sur ce produit une molécule d'ammoniaque et qu'à la place d'une molécule d'hydrogène non remplaçable par des métaux, nous introduisons le résidu AzH^2 , nous aurons



ou



ou bien



Ce produit présentant une constitution entièrement analogue à celle de l'acide primitif, jouira comme lui des propriétés acides et pourra former, avec les bases, des sels parfaitement définis, mais en outre l'introduction du composé

AzH^2 à la place de H ,

lui imprime le caractère d'une base faible et le rend par suite apte à s'unir aux acides avec lesquels il formera des sels également bien déterminés.

Tels sont les composés connus sous le nom d'acides *benzamique*, *toluamique*, *cuminamique*, etc., qu'on peut considérer comme dérivant des acides benzoïque, tolnique, cuminique, etc., par la substitution de AzH^2 à H , composés auxquels on peut donner naissance, soit en faisant agir l'ammoniaque sur les acides ben-

zoïque, toluïque, cuminique, etc., monochlorés, soit en réduisant par l'acide sulfhydrique ou les sels de protoxyde de fer les acides nitrobenzoïque, nitrotoluïque, etc.

Dans ce même groupe viennent se placer le glyocolle, l'alanine, la leucine, etc., qu'on peut considérer, ainsi que je l'ai démontré, comme les acides amidés des acides acétique, propionique, caproïque. On peut, en effet, établir ce fait expérimentalement, ainsi que j'aurai l'occasion de vous le faire voir alors que je traiterai de l'histoire de l'acide acétique et de ses analogues.

Ces différences produites par l'action de l'ammoniaque s'expliquent facilement et sans qu'il soit nécessaire d'établir de discussion à cet égard, lorsqu'on songe que dans un cas le résidu AzH^2 prend la place de 1 équivalent d'oxygène, tandis que dans l'autre il occupe celle de 1 équivalent d'hydrogène.

§ 1026. Les amides, en fixant les éléments de l'eau, régénèrent les sels ammoniacaux. On peut atteindre ce résultat par une longue ébullition avec ce liquide à l'air libre ; dans ce cas, la transformation est très-lente. Elle devient beaucoup plus rapide si l'on opère en vase clos à une température supérieure à 100 degrés, et, par suite, sous l'influence d'une pression supérieure à celle de l'atmosphère.

Le contact des acides et des alcalis favorise la transformation des amides en sels ammoniacaux, en raison de l'affinité des premiers pour l'ammoniaque, ou des seconds pour les acides qui tendent à se produire. Opère-t-on à froid, l'action est très-lente ; elle devient très-rapide, au contraire, si l'on opère à la température de l'ébullition : tels sont les résultats que fournissent les acides et les bases étendus d'eau. Les acides concentrés peuvent agir tout différemment ; c'est ainsi que l'acide sulfurique étendu donne avec l'oxamide du sulfate d'ammoniaque et de l'acide oxalique, tandis que l'acide sulfurique concentré produit bien encore du sulfate d'ammoniaque, mais on obtient en même temps un dégagement d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et de cyanogène.

Les amides des acides monobasiques soumis à l'action simultanée de la chaleur et de corps déshydratants perdent 2 molécules d'eau, donnant alors naissance à des composés qu'on désigne sous le nom de *nitriles* : c'est ainsi que l'acétamide



donne le composé



qu'on désigne sous le nom d'*acétonitrile*; et la benzamide

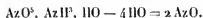


le produit



auquel on assigne le nom de *benzonitrile*.

Ceux-ci reproduisent l'amido en fixant 2 équivalents d'eau, et par suite le sel ammoniacal en en fixant 4. Un acide monobasique perdant 2 molécules d'eau forme donc une amide; en perd-il 4, il donne un nitrile. Le protoxyde d'azote fourni par la distillation de l'acide azotique représente donc le nitrile azotique. En effet,



Azotate d'ammoniaq.

Protox. d'azote.

Les acides amidés, en perdant 2 molécules d'eau, donnent des amides d'une autre espèce, auxquelles on donne le nom d'*imides*, et qui se comportent à leur égard de la même manière que les nitriles à l'égard des amides neutres.

§ 1027. En rapprochant les composés précédents de la substance obtenue par l'action du potassium sur l'ammoniaque, on fut conduit à considérer les produits précédents comme des composés du produit AzH^2 , équivalent de O ou de Cl, auquel on donna le nom d'*amidogène*, avec les radicaux des différents acides, de manière à produire des amidures analogues aux oxydes. Lorsque plus tard, par la distillation ménagée des sels ammoniacaux acides formés par des acides polybasiques ou par l'action de l'ammoniaque séché sur les mêmes acides anhydres, on eut obtenu de nouveaux composés, qu'on désigna sous le nom d'*acides amidés*, il ne fut plus possible d'admettre, dans la constitution de ces corps, l'existence de l'amidogène AzH^2 . Dès lors M. Laurent fit intervenir un nouveau radical formé d'azote et d'hydrogène, auquel il donna le nom d'*imidogène*, et auquel il assigna la formule

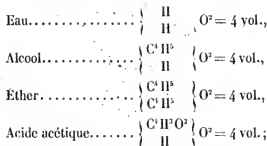


Mais ce nouveau radical devint bientôt lui-même insuffisant par

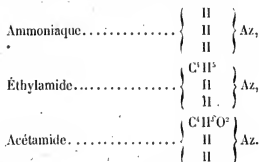
suite de la découverte de nouvelles amides entièrement exemptes d'hydrogène : tel est le cas d'une des amides formée par l'acide phosphorique, dont la composition est représentée par la formule



Or M. Gerhardt, pour faire disparaître toutes ces difficultés, a proposé de faire dériver les diverses amides du type ammoniacque, de la même manière qu'il fait dériver du type eau les alcools, les éthers et les acides. De même qu'on peut écrire les formules de l'alcool, de l'éther et de l'acide acétique en partant de l'eau :



de même, en partant de l'ammoniaque, on aurait :

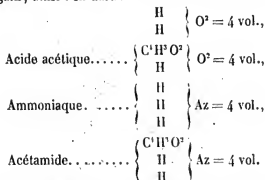


Si l'on appelle *monobasique* un acide dérivant de 1 molécule d'eau



dans laquelle 1 molécule d'hydrogène est remplacée par un radical négatif, acétyle, benzoïle, etc., l'amide correspondant au sel neutre de cet acide sera représentée par 1 molécule d'ammoniaque,

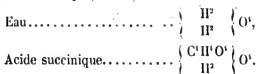
dans laquelle 1 molécule d'hydrogène sera remplacée par ce même radical négatif; ainsi l'on aura :



Si l'on appelle *bibasique* un acide dérivé de 2 molécules d'eau



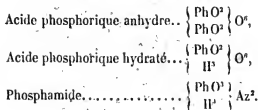
dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par un radical négatif, on dira que l'amide correspondant au sel neutre de cet acide sera représentée par 2 molécules d'ammoniaque, dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène seront remplacés par le même radical négatif biatomique; ainsi l'on a



Si de même on considère comme acide tribasique un acide dérivé de 3 molécules d'eau



on aura :



En partant de ce point de vue, c'est-à-dire en considérant les amides comme des azotures, de la même façon qu'on considère les acides comme des oxydes, M. Gerhardt a été conduit à effectuer sur les amides, à l'aide des chlorures organiques, des substitutions analogues à celles que M. Hofmann avait réalisées sur l'ammoniaque à l'aide des iodures des radicaux alcooliques. C'est ainsi qu'en faisant agir deux fois successivement le chlorure d'acétyle sur l'acétamide, on a finalement le composé

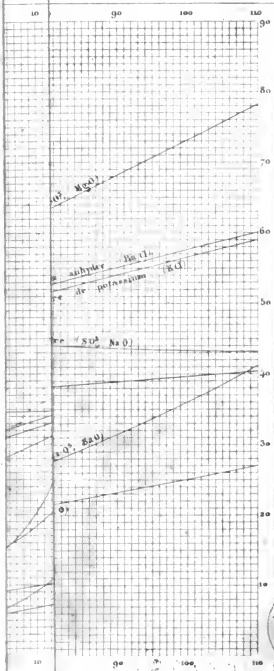


La seule différence qu'on observe entre les produits de substitutions opérées par M. Hofmann et ceux qu'engendre M. Gerhardt, c'est que, tandis que dans les premiers le caractère basique de l'ammoniaque se retrouve tout entier; et surtout plus énergique que dans l'ammoniaque elle-même, les seconds tendent, au contraire, à se rapprocher des acides. D'où il suit qu'un même type peut comprendre à la fois des acides, des bases et des corps neutres, les premiers étant placés à l'une des extrémités de la série, les seconds à l'autre, tandis que les corps neutres, formant pour ainsi dire la transition entre ces deux extrêmes, se trouvent placés au centre. Nous reviendrons d'ailleurs sur ce sujet à l'époque où nous nous occuperons de l'histoire des bases organiques.

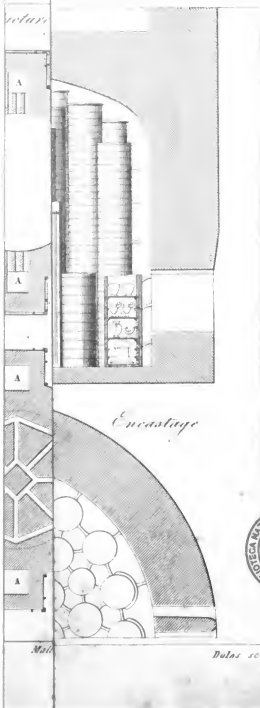
FIN DU TOME DEUXIEME.

644234









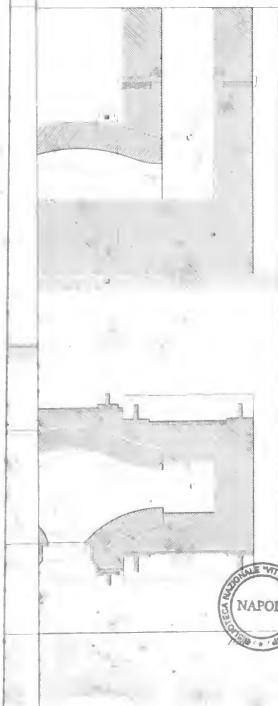
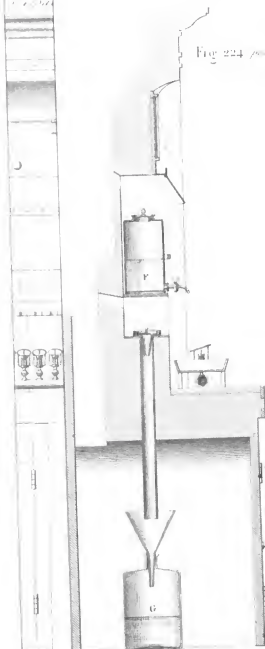


Fig 224 *prova 555*



Mallet - D

Daloz - 56



